



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

**Supramolecular Complexation of  
Amphiphilic Cyanostilbene Derivatives  
with Cucurbiturils and Concurrent  
Fluorescence Modulation**

양친매성 사이아노스틸벤과 큐커비트릴의 초분자적  
복합체 형성에 따른 형광 특성의 제어

2017년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

이 응 창



# **Supramolecular Complexation of Amphiphilic Cyanostilbene Derivatives with Cucurbiturils and Concurrent Fluorescence Modulation**

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUESTMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER  
IN ENGINEERING AT THE GRADUATE SCHOOL OF  
SEOUL NATIONAL UNIVERSITY

FEBURARY 2017

By

**Eung-Chang Lee**

Supervisor

**Prof. Soo Young Park**

# 초 록

## 양친매성 사이아노스틸벤과 큐커비트릴의 초분자적 복합체 형성에 따른 형광 특성의 제어

서울대학교 대학원

재료공학부

이 응 창

자기조립물질은 연성체, 자극반응물질, 전달물질 등의 다양한 분야에서 중요성이 증가함에 따라 함께 주목받고 있다. 자기조립물질을 만드는 전략 중 주인-손님 (host-guest) 전략을 이용한 초분자 양친매성물질은 구조형성조절이 쉽기 때문에 다양한 기능을 가지는 물질을 만들기에 적합하다. 특히, 초분자 양친매성물질을 이용하여 형광전환과 구조변환이 일어나는 물질은 생체응용에 활용될 수 있어 많은 연구가 진행되고 있다. 하지만, 일반적인 자기조립물질들은 농도소광현상으로 형광성을 확인하기에 한계가 있어 이를 극복하는 신규물질 개발이 요구되고 있다.

사이아노스틸벤은 농도소광현상을 극복하고 안정적인 응집구조를 형성하기에 적합한 물질이다. 하지만, 대부분의 사이아노스틸벤 유도체들은 소수성물질로 수용액상에서 특성을 유지할 수 없다. 한편, 최근 수용액상에서 활용할 수 있는 사이아노스틸벤의 연구가 진행되었지만 물질 단독으로 존재했을 때 응집구조를 형성하지 못하거나 간단한 방법으로 응집구조를 변환시키지 못하는 한계가

존재한다.

큐커비트릴(cucurbituril, CB)은 다른 host보다 선택적으로 양이온과 소수성물질을 강하게 복합체를 형성하는 장점을 가져 많은 연구가 진행되고 있다. 또한, 수용성을 가지고 독성이 적은 특징으로 다양한 생체분야에 응용되고 있다. 특히, 형광분자와 CB의 결합은 높은 형광감도로 최근에도 많은 연구가 진행되고 있다. 본 연구는 자기조립상태에서도 형광을 유지할 수 있는 사이아노스틸벤을 중심분자로 선정하였다. 수용액상에서 용해성과 응집구조를 형성하도록 양친매성 형태로 설계하여 성공적으로 합성하였다. 합성한 분자의 특성과 수용액상에서 CB와의 결합을 통해 특성변화를 알아보았다.

**Chapter 2**에서는 수용액상에서 분자 단독으로 응집구조를 형성하고 형광성을 가지는 새로운 양친매성 사이아노스틸벤을 개발하였다. 새롭게 합성한 양친매성 사이아노스틸벤은 기존 소수성 사이아노스틸벤이 가지는 특징과 같이 응집구조를 형성하면 형광이 증진되는 특성을 나타냈다. 양친매성 사이아노스틸벤을 guest로 사용하고 큐커비[7]트릴 (cucurbit[7]uril, CB[7])을 host로 도입하여 특성변화를 나타냈다. CB[7]이 도입되면서 host와 guest가 1:1 복합체를 형성하였다. 물질 단독으로 존재할 때 형성한 나노입자 구조가 사라졌으며 동시에 형광이 청색이동되면서 감소하였다.

**Chapter 3**에서는  $-CF_3$ 기를 도입한 양친매성 사이아노스틸벤을 합성하여 특성변화를 비교하였다. 새롭게 합성한 분자는 CB[7]을 이용하여 수용액에서 가역적인 응집구조변환과 형광변화가 동시에 일어나도록 하였다. Guest물질 단독으로 존재할 시에는 높은 노란색형광과 리본형태의 나노구조를 형성하였다. CB[7]이 도입됨에

따라 guest와 1:1 복합체를 형성하고 원형구조로 변환되었다. 이와 동시에 형광세기가 급격히 감소한 초록색 형광으로 전환되었다. 이러한 특징은 기존 CB[7]으로 보고된 적 없는 형광특성이다. 따라서 독특한 형광특성을 응용하여 형광이 켜지는 센서와 효소의 활성을 관찰할 수 있는 염료로서의 응용가능성을 제시하였다.

**Chapter 4**에서는 사이아노기의 위치를 바꾸어 새로운 양친매성 사이아노스틸벤 분자 2개를 합성하였다. 총 4개의 양친매성 사이아노스틸벤의 특성을 비교하여 사이아노기의 위치가 피리디늄과 먼 위치에 있으면 고립된 상태에서 형광이 강해지고 -CF<sub>3</sub>기가 도입되면 파우더상태에서 형광이 증진되는 것을 파악하였다. 새롭게 합성한 두 물질에 CB[7]이 도입되면 1:1 복합체를 형성하고 형광특성을 조절할 수 있었다.

**Chapter 5**에서는 앞서 새롭게 합성한 양친매성 사이아노스틸벤 분자 4개에 큐커비[8]트릴 (cucurbit[8]uril, CB[8])을 도입하여 고립된 J-응집형태의 이합체를 형성시켰다. 단 2개의 사이아노스틸벤 분자로 최대흡수파장 적색이동과 형광증진의 J-응집체 광학특성을 얻을 수 있었다. 광학적 성질을 이용하여 형광이 꺼지는 센서로서 응용가능성을 제시하였다. 추가로, 위 특성변화를 정리하여 간단한 방법으로 하나의 물질에서 물질단독 특성, CB[7]에 의한 특성, CB[8]에 의한 특성 총 3가지의 상태를 얻을 수 있었다.

**주요어:** 자기조립물질, 양친매성, 사이아노스틸벤, 큐커비트릴, 형광전환, 나노구조변환, 형광 센서

**학 번:** 2015-20855

# Contents

<b>Abstract</b> .....	i
<b>Contents</b> .....	iv
<b>List of Abbreviations</b> .....	vii
<b>List of Tables</b> .....	viii
<b>List of Schemes</b> .....	ix
<b>List of Figures</b> .....	x

## **Chapter 1 서론**.....1

1.1 자기조립물질.....	1
1.2 유기형광분자.....	3
1.3 주인-손님 화학 .....	8
1.4 큐커비트릴.....	11
1.5 연구 목표.....	15
1.6 참고문헌.....	18

## **Chapter 2 양친매성 사이아노스틸벤의 특성평가 및 CB[7]에 의한 특성변화**.....21

2.1 서론.....	21
2.2 실험.....	24
2.3 결과 및 논의.....	32
2.4 결론.....	46



2.5	참고문헌.....	47
-----	-----------	----

## **Chapter 3 CF<sub>3</sub>기를 도입한 양친매성 사이아노스틸벤의 구조변환, 형광전환 및 응용.....48**

3.1	서론.....	48
3.2	실험.....	53
3.3	결과 및 논의.....	60
3.4	결론.....	86
3.5	참고문헌.....	87

## **Chapter 4 사이아노기 위치 변화에 따른 양친매성 사이아노스틸벤의 특성평가 및 CB 투입에 따른 형광 특성 제어.....89**

4.1	서론.....	89
4.2	실험.....	91
4.3	결과 및 논의.....	99
4.4	결론.....	116
4.5	참고문헌.....	117

## **Chapter 5 CB[8] 도입에 따른 양친매성 사이아노스틸벤의 광학적 성질변화 및 응용.....118**

5.1	서론.....	118
-----	---------	-----

5.2	실험.....	122
5.3	결과 및 논의.....	124
5.4	결론.....	150
5.5	참고문헌.....	151

<b>Abstract in English.....</b>	<b>152</b>
---------------------------------	------------

## List of Abbreviations

AD	amantadine	
AIEE	aggregation induced enhanced mission	응집체유도형광증진
CAC	critical aggregation concentration	임계응집농도
CB	cucurbituril	큐커비트릴
CB[5]	cucurbit[5]uril	큐커비[5]트릴
CB[6]	cucurbit[6]uril	큐커비[6]트릴
CB[7]	cucurbit[7]uril	큐커비[7]트릴
CB[8]	cucurbit[8]uril	큐커비[8]트릴
DCM	dichloromethane	
DFT	density functional theory	밀도 범함수 이론
DMSO	dimethyl sulfoxide	
ICT	intramolecular charge transfer	분자 내 전하이동
OFET	organic field-effect transistor	유기 전계효과 트랜지스터
OLED	organic light emitting diode	유기 발광 다이오드
PLQY	photoluminescence quantum yield	발광수율
TBAH	tetrabutylammonium hydroxide	
TBACl	tetrabutylammonium chloride	
THF	tetrahydrofuran	
TLC	thin layer chromatography	박층 크로마토그래피

## List of Tables

<b>Table 1.1</b>	반복되는 단위에 따른 CB 분자의 크기 .....	13
<b>Table 2.1</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE, Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE/CB[7] 복합체 수용액의 광학적 특성 .....	45
<b>Table 3.1</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE, Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE/CB[7] 복합체 수용액의 광학적 특성 .....	80
<b>Table 4.1</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE, Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE, Py <sup>+</sup> -CN(R)-MBE, Py <sup>+</sup> -CN(R)-TFMBE의 파우더상태와 ethanol 용액에서의 PLQY.....	102
<b>Table 4.2</b>	Py <sup>+</sup> -CN(R)-MBE, Py <sup>+</sup> -CN(R)-MBE/CB[7] 복합체, Py <sup>+</sup> -CN(R)-TFMBE, Py <sup>+</sup> -CN(R)-TFMBE/CB[7] 복합체 수용액의 광학적 특성 .....	115
<b>Table 5.1</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE, (Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE) <sub>2</sub> /CB[8] 복합체, Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE, (Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE) <sub>2</sub> /CB[8] 복합체 수용액의 광학적 특성 .....	142

## List of Schemes

<b>Scheme 2.1</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE의 합성 과정 .....	29
<b>Scheme 2.2</b>	친수성부분을 분리한 반쪽 물질 <b>6</b> 의 합성 과정 .....	29
<b>Scheme 2.3</b>	(a) Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE와 CB[7]의 구조와 모델. (b) Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE와 CB[7]투입에 따른 분자모형변화 및 구조변화 모식도.....	41
<b>Scheme 3.1</b>	(a) Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE와 CB[7]의 구조와 모델. (b) Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE와 CB[7] 투입에 따른 구조변화 형광변화 모식도 .....	52
<b>Scheme 3.2</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE의 합성 과정 .....	56
<b>Scheme 3.3</b>	(a) 복합체 형성과정을 모식화한 그림. (b) 복합체 형성에 의한 채움변수에 해당하는 <b>V, l, a<sub>0</sub></b> 값의 변화를 모식화한 그림 .....	74
<b>Scheme 3.4</b>	전체 센싱 메커니즘 모식도.....	85
<b>Scheme 4.1</b>	Py <sup>+</sup> -CN(R)-MBE의 합성 과정 .....	97
<b>Scheme 4.2</b>	Py <sup>+</sup> -CN(R)-TFMBE의 합성 과정.....	97
<b>Scheme 5.1</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE에 CB[7]와 CB[8] 투입에 따른 변화 모식도. ....	148
<b>Scheme 5.2</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE에 CB[7]와 CB[8] 투입에 따른 변화 모식도.....	148
<b>Scheme 5.3</b>	Py <sup>+</sup> -CN(R)-MBE와 Py <sup>+</sup> -CN(R)-TFMBE에 CB[7]와 CB[8] 투입에 따른 변화 모식도 .....	149

## List of Figures

<b>Figure 1.1</b>	엑시톤 모델을 통한 H 응집체와 J 응집체 형성에 따른 흡수와 발광변화.....	6
<b>Figure 1.2</b>	THF 용액과 THF:물=8:2 (부피비)의 비율로 형성한 나노서스펜션에 대한 CN-MBE의 (a) 흡수 스펙트럼. (b) 발광 스펙트럼. DPST의 (c) 흡수 스펙트럼. (d) 발광 스펙트럼.....	6
<b>Figure 1.3</b>	다양한 분자구조 형태의 사이아노스틸벤 분자들.....	7
<b>Figure 1.4</b>	다양한 고리형태 주인물질 분자들.....	10
<b>Figure 1.5</b>	CB[7] 분자가 선호하는 분자의 예시.....	14
<b>Figure 1.6</b>	CB[7] 분자가 선호하는 분자의 예시.....	14
<b>Figure 1.7</b>	본 연구에 사용한 사이아노스틸벤 유도체 분자구조.....	17
<b>Figure 2.1</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE 수용액 농도증가에 따른 형광세기의 변화.....	33
<b>Figure 2.2</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE의 (a) 수용액에서 CB[7] 비율에 따른 상대적인 흡광도의 Job plot. (b) CB[7] 과량 투입 후의 MALDI-TOF.....	36
<b>Figure 2.3</b>	친수성부분을 분리한 화합물 6의 D <sub>2</sub> O 용액상 CB[7] 당량증가에 따른 <sup>1</sup> H NMR.....	37
<b>Figure 2.4</b>	CB[7]의 농도증가에 따른 상대형광세기 피팅.....	37
<b>Figure 2.5</b>	(a) Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE, (b) Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE/CB[7] 복합체의 TEM 이미지.....	40
<b>Figure 2.6</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE 5.0 × 10 <sup>-5</sup> M 수용액상의 DLS 크기분포도.....	40

<b>Figure 2.7</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE의 CB[7] 농도증가에 따른 (a) 흡광 스펙트럼. (b) 형광 스펙트럼.....	44
<b>Figure 2.8</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE와 Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE/CB[7] 복합체 수용액의 TCSPC 발광붕괴 스펙트럼.....	45
<b>Figure 3.1</b>	(a) 형광이 꺼지는 센서의 다양한 목표물질. (b) 효소활성확인 방법 모식도.....	51
<b>Figure 3.2</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE 수용액 농도증가에 따른 형광세기의 변화.....	61
<b>Figure 3.3</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE 수용액에 (a) CB[7] 투입에 따른 상대적인 흡광도의 Job plot. (b) Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE/CB[7] 복합체의 MALDI-TOF.....	64
<b>Figure 3.4</b>	CB[7]의 농도증가에 따른 형광세기 피팅.....	65
<b>Figure 3.5</b>	(a) Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE $5.0 \times 10^{-5}$ M 수용액, (b) Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE/CB[7] $5.0 \times 10^{-5}$ M 복합체 수용액의 형광필터와 밝기를 각기 다르게 조절한 CLSM 이미지.....	70
<b>Figure 3.6</b>	(a) Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE, (b) Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE/CB[7] 복합체 용액을 샘플링하여 얻은 TEM 이미지.....	70
<b>Figure 3.7</b>	(a) Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE $5.0 \times 10^{-5}$ M 수용액, (b) Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE/CB[7] 복합체 $5.0 \times 10^{-5}$ M 수용액의 DLS 크기 분포도.....	71
<b>Figure 3.8</b>	(a) Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE 파우더의 XRD. (b) Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE 수용액상에서 SAXS 데이터. 작은 그래프는 SAXS 데이터를 확대.....	72
<b>Figure 3.9</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE의 에너지 최적화 분자구조.....	73
<b>Figure 3.10</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE $5.0 \times 10^{-5}$ M 수용액의 시간에 따른	

	355nm 파장흡수 .....	73
<b>Figure 3.11</b>	(a) $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ $5.0 \times 10^{-5}\text{M}$ 수용액의 CLSM 이미지와 유리병에서의 형광이미지. (b) 밝기를 동일하게 한 $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE/CB[7]}$ 복합체의 CLSM 이미지와 유리병에서의 형광이미지 .....	78
<b>Figure 3.12</b>	$\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 의 CB[7] 농도증가에 따른 (a) 흡광 스펙트럼. (b) 형광 스펙트럼. (c) normalized 형광 스펙트럼, $\text{Py}^+\text{-CN-TFMBE}$ 단독 (주황색), $\text{Py}^+\text{-CN-TFMBE}$ 과 CB[7] 1당량 (초록색).....	79
<b>Figure 3.13</b>	$\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ , $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE/CB[7]}$ 복합체 $5.0 \times 10^{-5}\text{M}$ 수용액에서의 TCSPC 발광붕괴 스펙트럼 .....	80
<b>Figure 3.14</b>	$\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE/CB[7]}$ 복합체에 AD를 1당량 넣었을 때 SEM 이미지.....	83
<b>Figure 3.15</b>	$\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE/CB[7]}$ 복합체 $5 \times 10^{-5}\text{M}$ 수용액에 AD의 당량에 따른 측정한 형광 스펙트럼 .....	83
<b>Figure 3.16</b>	$\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE/CB[7]}$ 복합체 $5 \times 10^{-5}\text{M}$ 수용액에 spermine의 당량에 따른 측정한 형광 스펙트럼.....	84
<b>Figure 3.17</b>	$\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE/CB[7]}$ 복합체 $5 \times 10^{-5}\text{M}$ 수용액에 lysin과 cadaverine의 당량에 따른 형광 스펙트럼.....	84
<b>Figure 4.1</b>	수용액 상에서 농도 증가에 따른 (a) $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ , (b) $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$ 의 형광스펙트럼 .....	103
<b>Figure 4.2</b>	$\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ 수용액에 (a) CB[7] 투입에 따른 상대적인 형광세기의 Job plot. (b) $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE/CB[7]}$ 복합체의 MALDI-TOF.....	106
<b>Figure 4.3</b>	$\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$ 수용액에 (a) CB[7] 투입에 따른 상	



	대적인 흡광도의 Job plot. (b) Py <sup>+</sup> -CN(R)-TFMBE/CB[7] 복합체의 MALDI-TOF.....	107
<b>Figure 4.4</b>	Py <sup>+</sup> -CN(R)-MBE 2.0 × 10 <sup>-5</sup> M 수용액의 CB[7] 농도증가에 따른 (a) 흡광 스펙트럼. (b) 형광 스펙트럼 .....	111
<b>Figure 4.5</b>	Py <sup>+</sup> -CN(R)-RFMBE의 1.0 × 10 <sup>-5</sup> M 수용액의 CB[7] 농도증가에 따른 (a) 흡광 스펙트럼. (b) 형광 스펙트럼 ..	112
<b>Figure 4.6</b>	Py <sup>+</sup> -CN(R)-RFMBE의 1.0 × 10 <sup>-4</sup> M 수용액의 CB[7] 농도증가에 따른 형광 스펙트럼.....	113
<b>Figure 4.7</b>	Py <sup>+</sup> -CN(R)-MBE와 Py <sup>+</sup> -CN(R)-MBE/CB[7] 복합체 2.0 × 10 <sup>-5</sup> M 수용액의 TCSPC 발광붕괴 스펙트럼 .....	114
<b>Figure 4.8</b>	Py <sup>+</sup> -CN(R)-TFMBE와 Py <sup>+</sup> -CN(R)-TFMBE/CB[7] 복합체 1.0 × 10 <sup>-5</sup> M 수용액의 TCSPC 발광붕괴 스펙트럼.....	114
<b>Figure 5.1</b>	(a) 초분자 고분자의 TEM 이미지. (b) CB[8]에 의한 초분자 고분자형성 모식도. (c) 초분자 고분자의 최적화 구조 .....	121
<b>Figure 5.2</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE 수용액에서 (a) CB[8] 투입에 따른 상대적인 형광세기의 Job plot. (b) CB[8] 투입 후의 MALDI-TOF .....	127
<b>Figure 5.3</b>	친수성부분을 분리한 화합물 6의 D <sub>2</sub> O 용액상 CB[8] 당량증가에 따른 <sup>1</sup> H NMR .....	128
<b>Figure 5.4</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE 수용액에서 (a) CB[8] 투입에 따른 상대적인 형광세기의 Job plot. (b) CB[8] 투입 후의 ESI-MS .....	129
<b>Figure 5.5</b>	Py <sup>+</sup> -CN(R)-MBE 수용액에서 (a) CB[8] 투입에 따른 상대적인 흡광도의 Job plot. (b) CB[8] 투입 후의 MALDI-	

	TOF.....	130
<b>Figure 5.6</b>	Py <sup>+</sup> -CN(R)-TFMBE 수용액에서 (a) CB[8] 투입에 따른 상대적인 흡광도의 Job plot. (b) CB[8] 투입 후의 ESI-MS .....	131
<b>Figure 5.7</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE의 $2.0 \times 10^{-5}$ M 수용액에서 CB[8] 투입에 따른 (a) 흡광 스펙트럼. (b) 형광 스펙트럼 .....	136
<b>Figure 5.8</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE의 $2.0 \times 10^{-5}$ M 수용액에서 CB[8] 투입에 따른 (a) 흡광 스펙트럼. (b) 형광 스펙트럼.....	137
<b>Figure 5.9</b>	Py <sup>+</sup> -CN(R)-MBE의 $2.0 \times 10^{-5}$ M 수용액에서 CB[8] 투입에 따른 (a) 흡광 스펙트럼. (b) 형광 스펙트럼 .....	138
<b>Figure 5.10</b>	Py <sup>+</sup> -CN(R)-TFMBE의 $1.0 \times 10^{-5}$ M 수용액에서 CB[8] 투입에 따른 (a) 흡광 스펙트럼. (b) 형광 스펙트럼.....	139
<b>Figure 5.11</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE와 (Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE) <sub>2</sub> /CB[8] 복합체 $2.0 \times 10^{-5}$ M 수용액의 TCSPC 발광붕괴 스펙트럼 .....	140
<b>Figure 5.12</b>	Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE와 (Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE) <sub>2</sub> /CB[8] 복합체 $2.0 \times 10^{-5}$ M 수용액의 TCSPC 발광붕괴 스펙트럼.....	140
<b>Figure 5.13</b>	Py <sup>+</sup> -CN(R)-MBE와 (Py <sup>+</sup> -CN(R)-MBE) <sub>2</sub> /CB[8] 복합체 $2.0 \times 10^{-5}$ M 수용액의 TCSPC 발광붕괴 스펙트럼 .....	141
<b>Figure 5.14</b>	Py <sup>+</sup> -CN(R)-TFMBE와 (Py <sup>+</sup> -CN(R)-TFMBE) <sub>2</sub> /CB[8] 복합체 $1.0 \times 10^{-5}$ M 수용액의 TCSPC 발광붕괴 스펙트럼	141
<b>Figure 5.15</b>	(a) (Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE) <sub>2</sub> /CB[8] 복합체와 (b) (Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE) <sub>2</sub> /CB[8] 복합체 $2.0 \times 10^{-5}$ M 수용액의 AD 투입에 따른 형광 스펙트럼 .....	145

# Chapter 1. 서론

## 1.1 자기조립물질

자기조립물질은 무작위적으로 존재하는 물질들이 외부의 자극 없이 어떠한 경향이나 분자간의 상호작용을 통해 자발적으로 조립되는 물질을 말한다. 이들의 구조는 분자 간의 상호작용을 통하여 형성된다. 분자간의 상호작용은 반데르발스 힘,  $\pi$ - $\pi$  상호작용, 수소결합과 같은 힘으로 자기조립을 한다. 분자 간의 상호작용은 일반적으로 공유결합보다 약하지만 가역적으로 일어나게 된다.<sup>1</sup> 따라서 이들의 자기조립 조절은 상대적으로 쉬워 분자결정, 콜로이드, 자기조립 단분자층, 전달물질 등의 다양한 응용 가능성으로 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>2</sup> 다양한 자기조립물질 분야 중에서 생체 응용이 가능한 수용성에서 구조를 가지는 양친매성 물질과 형광성을 가지는 물질은 높은 관심을 받고 있다.<sup>3,4</sup>

자기조립물질들의 종류 중 양친매성물질 형태는 하나의 분자에 소수성부분과 친수성부분이 함께 존재하는 물질이다. 수용액상에서 구동하여 환경과학, 생체응용 가능성, 나노구조소자 등의 다양한 응용 가능성으로 많은 관심을 받고 있다.<sup>3,5</sup> 양친매성물질은 수용액상에서 친수성 부분이 외부에 노출되고 소수성부분이 안으로 들어가면서 정교한 구조를 형성한다. 양친매성 물질들은 마이셀, 리본, 막소포, 이중막형태 등 다양한 구축 단위 (building block)를 형성한다.<sup>5,6</sup> 이들의 형성원리는 소수성부분과 친수성부분의 구성요소와

곡률에 의해 결정된다.<sup>7</sup> 따라서 다양한 분자구조의 변화 연구, 구조 형성, 자극반응물질 등의 연구가 진행되었다. 다양한 형태의 양친매성 물질 중에서 소수성부분과 친수성부분이 모두 코일 형태인 코일-코일 양친매성물질 (coil-coil amphiphiles)과 수용액상에서 단단한 형태의 소수성 막대와 신축성이 있는 친수성 코일 형태의 로드-코일 양친매성물질 (rod-coil amphiphiles)은 다양한 연구가 진행되었다.<sup>8</sup> 하지만 소수성부분과 친수성 부분이 모두 단단한 형태의 양친매성물질 (rod-rod amphiphiles)은 많은 연구가 진행되지 못하였다.<sup>9</sup>

형광성을 가지는 자기조립 물질들은 형광의 높은 감도를 이용하여 센서, 세포 이미징 등의 생체재료로 활용될 수 있다.<sup>4</sup> 특히 생체 응용을 위하여 양친매성물질형태의 연구가 진행되고 있다.<sup>10</sup> 하지만, 대부분의 유기형광분자들은 구조를 형성하면 형광이 감소하는 농도소광현상을 나타내어 이들의 형광성과 구조를 파악하기에는 한계가 있다. 따라서 이러한 한계점을 극복하는 새로운 물질개발이 필요하다.

## 1.2 유기형광분자

유기형광분자들은 광전자재료, 유기 발광 다이오드 (organic light emitting diode, OLED) 등의 디바이스연구로 많이 활용될 뿐만 아니라 높은 감도를 가지고 있어 형광센서로서 응용할 수 있다.<sup>11</sup> 그중에서도 자기조립물질 응용에 관한 다양한 연구가 진행되고 있다. 형광체들은 다양한 형태의 응집체를 형성하고 이에 따른 특성변화를 나타내고 있다. 일반적으로 유기형광물질들의 분자 장축 방향에서 전이쌍극자모멘트 (transition dipole moment,  $\mu$ )을 가지게 되고 어떻게 응집되느냐에 따라 응집체 형성 종류가 나누어진다. 분자들이 직접 대면하는 (head-to-head)로 응집되는 방식인 H-응집체와 앞뒤로 (head-to-tail) 응집되는 J-응집체로 나누어진다.<sup>12</sup> (Figure 1.1) H-응집체는 흡수하는 파장이 청색이동하게 되고 방출하는 상태가 금지된 상태가 되어 보통 낮은 형광성을 가진다. 반면, J-응집체는 흡수하는 파장이 적색이동하게 되고 방출하는 상태가 금지되어 있지 않으며 일반적으로 형광이 증진된다.<sup>13</sup>

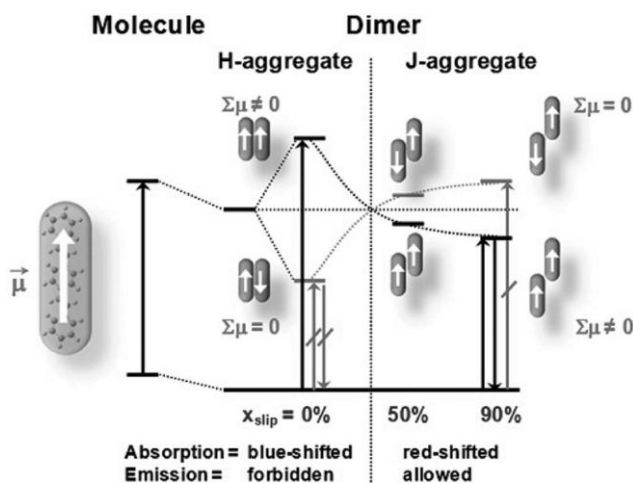
대부분의 일반형광분자는 응집상태에서 높은 형광성을 가지지 못한다. 그 이유는 고립된 상태에서 밝은 형광을 내는 물질이라도 응집된 상태에서 형광이 줄어드는 농도소광현상을 나타내기 때문이다. 농도소광현상은 분자들이 응집되면서 비복사 과정 (non-radiative process)이 활성화되어 나타나는 현상으로 분자들의 쌓임 ( $\pi$ - $\pi$  stacking), 들뜬 이합체 (excimer) 형성들의 이유로 형광이 감소한다.<sup>14</sup> 따라서, 응집된 상태에서도 높은 형광성을 가질 수 있는

즉, 농도소광현상을 극복하는 물질들의 중요성이 주목받으면서 이들에 대한 연구는 활발히 진행되고 있다.<sup>13, 15, 16</sup>

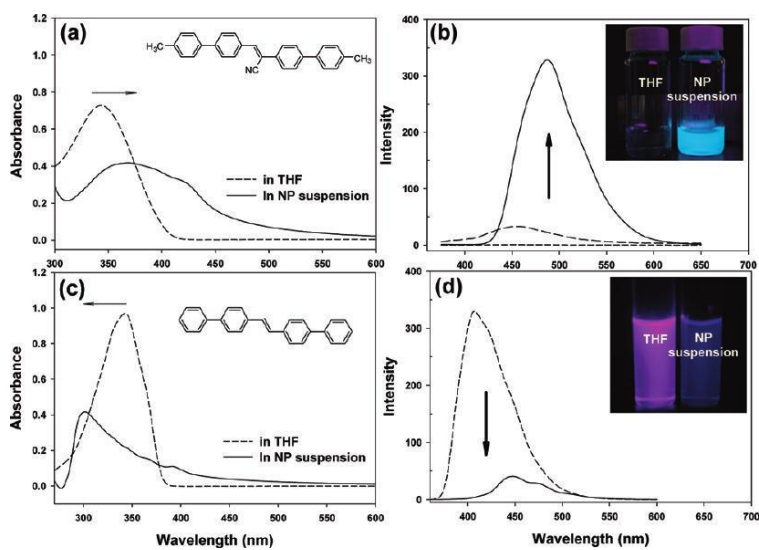
농도소광현상을 극복한 대표적인 물질이 사이아노스틸벤(cyanostilbene)이다.<sup>13</sup> 사이아노스틸벤은 농도소광현상을 보이는 것과 반대로 고립된 상태에서는 형광이 낮다가 응집된 상태에서 급격히 증진되는 특징을 가진다. 이는 응집체유도형광증진 (aggregation induced enhanced emission, AIEE) 이라는 현상으로 부른다. 예를 들어 CN-MBE (**Figure 1.2**) 라는 물질은 tetrahydrofuran (THF) 용액상 고립된 상태에서 페닐분자들이 서로 뒤틀려 있는 형태를 가지게 된다. 뒤틀려진 상태에서는 복사과정이 잘 발현되지 못하여 형광이 약한 상태가 된다.<sup>17</sup> 하지만, CN-MBE 물질이 응집되면 앞 뒤로 (head-to-tail) 뭉치면서 뒤틀린 분자들은 평평하게 퍼지게 되고 J-응집체를 형성하게 되면서 형광이 급격하게 증진된다.

위 농도소광현상을 극복한 사이아노스틸벤 분자들은 다양한 응용 가능성으로 Park 연구실에서 많은 연구가 진행되었다.<sup>13</sup> (**Figure 1.3**) 특히, 분자의 말단기에 다양한 기능기들을 추가하여 다양한 특성들을 살펴보았다. 그중에서, CN-TFMBE는 트리플루오로메틸기 (-CF<sub>3</sub>)를 양 끝 페닐기에 추가한 물질로 안정적인 나노와이어 (nanowire)를 형성한다.<sup>18</sup> 또한, 피리딘 (pyridine)을 추가한 Py-CN-TFMBE는 gel을 형성하는 특징을 확인했다.<sup>19</sup> 더 나아가, 비대칭으로 합성한 CN(L)-TrFMBE는 [2+2] 고리화 반응이 일어나는 특징을 확인할 수 있었다.<sup>20</sup> 이처럼 기존에 연구된 사이아노스틸벤 분자는 좋은 자기조립능력과 결정성으로 광학, 구조적 특징을 변환시키는 연구가 많이 진행됐다. 그 외에도 자극에 대한 반응물질, 패터닝,

레이저, 광학메모리, 유기 전계효과 트랜지스터 (organic field-effect transistor, OFET), 유기태양전지 등의 응용이 연구되어 왔다.<sup>13, 21, 22</sup>

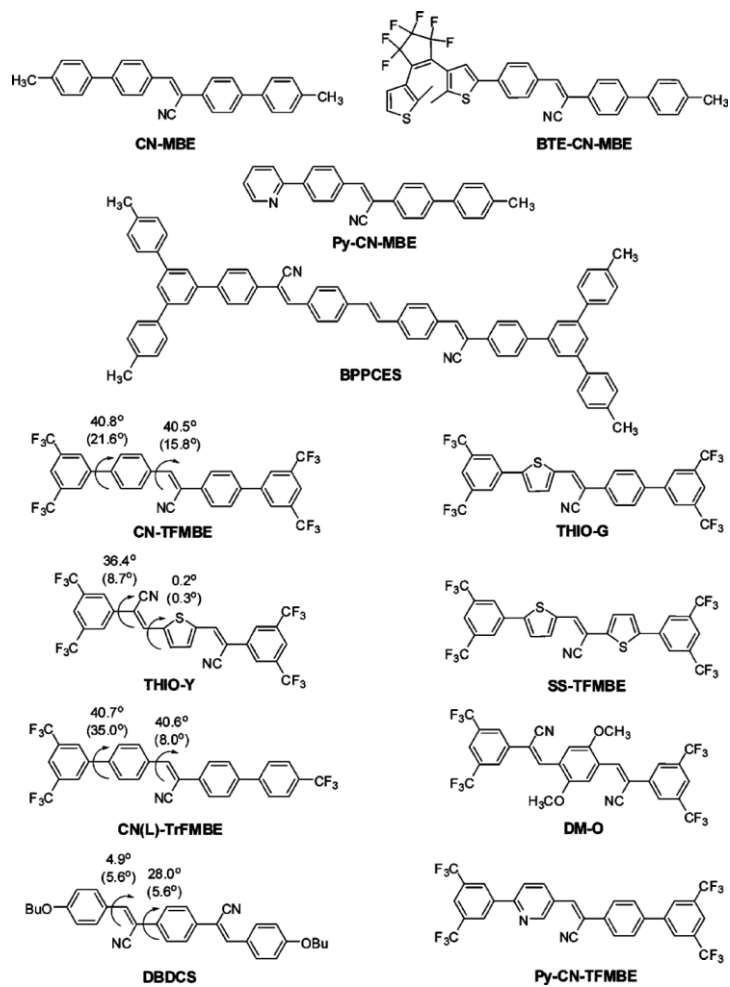


**Figure 1.1** 엑시톤 모델을 통한 H 응집체와 J 응집체 형성에 따른 흡수와 발광변화.<sup>13</sup>



**Figure 1.2** THF 용액과 THF:물=8:2 (부피비)의 비율로 형성한 나노서스펜션에 대한 CN-MBE의 (a) 흡수 스펙트럼. (b) 발광 스펙트럼. DPST의 (c) 흡수 스펙트럼. (d) 발광 스펙트럼.<sup>17</sup>





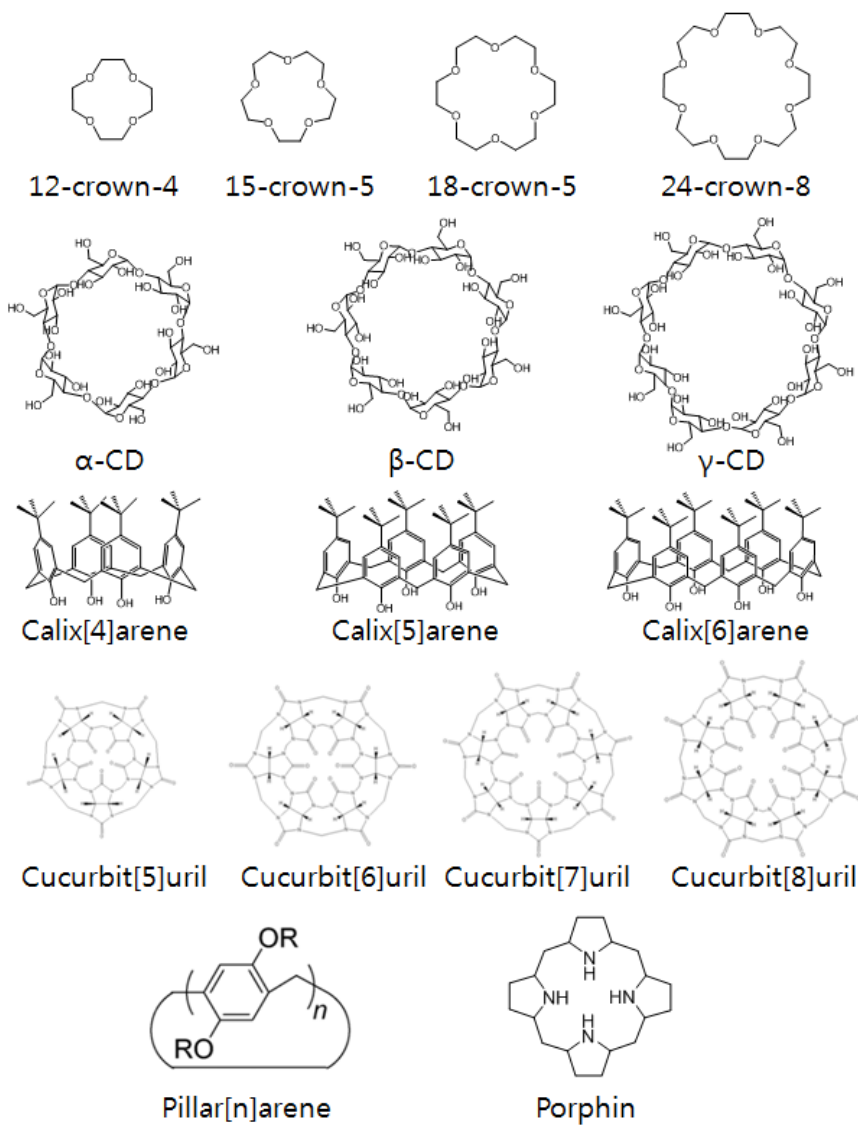
**Figure 1.3** 다양한 분자구조 형태의 사이아노스틸벤 분자들.<sup>13</sup>

### 1.3 주인-손님 화학

주인-손님 화학은 초분자 화학의 분야 중 하나로 2개 이상의 분자나 이온이 상호작용을 통해 초분자 복합체를 형성하는 것을 말한다. 서로 간의 상호작용은 비공유결합으로서 수소결합, 이온상호작용, 소수성 복합체 형성 등의 구동력으로 복합체를 형성한다. 일반적으로 주인 (host)물질은 손님 (guest)물질을 감싸는 형태를 이루며 주인과 손님이 복합체를 이루었을 때 열역학적으로 더 안정해지게 되어 복합체를 형성한다. 주인-손님 상호작용은 가역적으로 복합체를 형성하면서 비교적 간단하게 원하는 특성을 얻거나 자기조립능력을 체계적으로 조절하기에 용이하다. 이러한 장점을 이용하여 생체응용, 센서, 구조변환 등의 다양한 연구가 진행되고 있다.<sup>23, 24</sup>

다양한 host 중에서도 고리형태의 주인물질 (macrocyclic host)은 초분자 양친매성물질 (supramolecular amphiphile)을 형성하기 쉬워 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>24</sup> 초분자 양친매성물질은 양친매성물질의 특징인 수용액상에서 마이셀과 같이 규칙적인 구조를 형성하기 때문에 구조조절에 용이하다. 주인-손님 상호작용을 이용하여 원하는 특성을 가지는 물질을 합성하는 스텝을 줄여주기도 한다. 가역적인 복합체 형성으로 자극반응물질로 응용할 수 있고 새로운 기능기를 달아 기존에 없는 독특한 특성을 가지는 양친매성 물질을 만들 수 있다는 다양한 장점이 있다. 따라서 고리형태 host는 왕관형 에터 (crown ether)의 최초 보고부터

발전해 왔다.<sup>25</sup> 최근에 사이클로덱스트린 (cyclodextrin), 칼릭사렌 (calixarene), 큐커비트릴 (cucurbituril, CB), 필라아렌 (pillararene) 등의 고리형태 host가 보고되었고 (**Figure 1.4**) 센서, 세포이미징, 약물전달, 자극반응물질 등의 다양한 연구가 진행되고 있다.<sup>24</sup>



**Figure 1.4** 다양한 고리형태 주인물질 분자들.

## 1.4 큐커비트릴

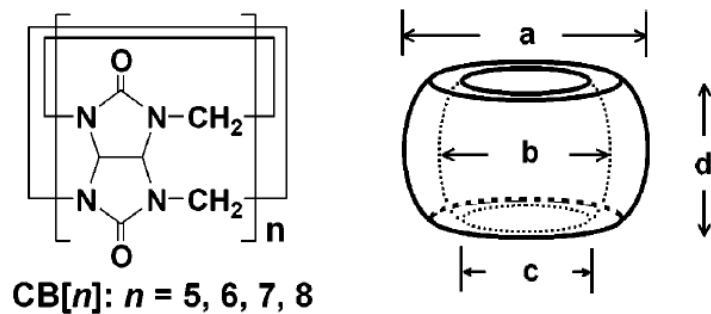
큐커비트릴 (cucurbituril, CB)은 고리형태 host 물질 중 하나의 종류로 글리콜우릴 (glycoluril)이 연결되어 있는 형태를 가진다. CB의 결합 특징은 CB 구멍이 소수성이기 때문에 소수성물질을 감싸기에 적합하다.<sup>26</sup> 또한 CB 시리즈는 카보닐기를 양 끝단에 가지고 있어 이온-쌍극자 상호작용을 통해 양이온을 인식하고 선호하여 선택적으로 결합한다.<sup>27</sup> 특히, 양이온물질과의 결합은 다른 일반적인 host보다 강하게 결합한다.<sup>28</sup> 이처럼 CB가 수용액상에서 유기화합물과 결합할 수 있는 구동력은 CB 구멍에 들어가 있는 물 분자가 비교적 불안정한 상태이므로 친화력이 좋은 guest가 치환되며 물 분자가 나오려는 힘이다.<sup>29</sup> 가장 주목할 만한 장점은 수용액상에서 어느 정도 녹고 독성이 적기 때문에 박테리아 센싱<sup>30</sup>, 세포내 독성조절<sup>31</sup> 등 생체재료로서 많은 응용가능성 연구가 진행되고 있다.<sup>32</sup> CB 시리즈들은 글리코우릴이 얼마나 반복되냐에 따라서 큐커비[5]트릴 (cucurbit[5]uril, CB[5]), 큐커비[6]트릴 (cucurbit[6]uril, CB[6]), 큐커비[7]트릴 (cucurbit[7]uril, CB[7]), 큐커비[8]트릴 (cucurbit[8]uril, CB[8]), 큐커비[10]트릴 (cucurbit[10]uril)로 구분되고 각각 다른 특징을 나타낸다.<sup>26</sup> (Table 1.1) CB[5]와 CB[6]는 작은 구멍크기로 기체분자 흡수와 같은 응용이 이루어졌으며, CB[7]과 CB[8]는 큰 구멍크기로 방향족 화합물을 감쌀 수 있어서 많은 연구가 이루어 졌다.

CB[7] 물질은 글리콜우릴이 7개 반복되는 형태를 가지며 구멍의

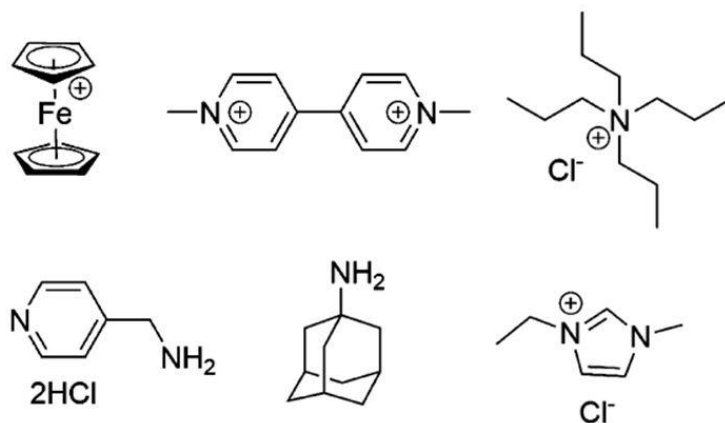
크기가 벤젠과 같은 방향족 화합물도 감쌀 수 있는 지름 5.4Å의 크기가 되어 다양한 응용이 이루어 졌다. CB 시리즈의 공통적인 특성인 양이온과 소수성 guest를 선택적으로 결합한다.<sup>33</sup> (Figure 1.5) 특히, CB 시리즈 중에서 물에 가장 잘 녹는 물질로 20 mM ~ 30 mM의 용해성을 가진다.<sup>29</sup> 또한 guest와의 결합력도 높은 편에 속하여 안정적인 복합체를 형성한다. 위와 같은 장점으로 guest 물질의 수용성을 높여주어서 약 전달물질 (drug delivery), 형광물질과의 결합을 통해 형광이 꺼지는 센서 그리고 효소의 활성을 알아보는 응용 등이 보고되었다.<sup>34, 35, 36</sup>

CB[8] 물질은 글리콜우릴이 8개 반복되는 형태를 가지며 구멍의 크기가 커서 방향족 화합물을 1개를 감싸는 host:guest = 1:1 결합 할 뿐만 아니라 2개의 화합물도 감쌀 수 있는 특징을 지닌다. 2개의 같은 물질을 감싸는 host:guest = 1:2 복합체, 다른 2개의 물질을 감싸는 host:guest1:guest2 = 1:1:1 복합체 형성을 할 수 있다.<sup>37</sup> (Figure 1.6) 이는 전자가 부족한 guest와 전자가 풍부한 guest의 결합으로서 형성되는 경우가 많다. 최근 들어 CB[8]은 수용성이 좋지 않지만 2개의 분자를 이어주는 가교역할로 이용한 초분자 고분자형성, 초분자 이차원 물질 형성에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.<sup>38, 39</sup> 마찬가지로 형광분자와의 결합으로 색 변환, 센서로서 응용이 이루어지고 있다.<sup>40, 41</sup>

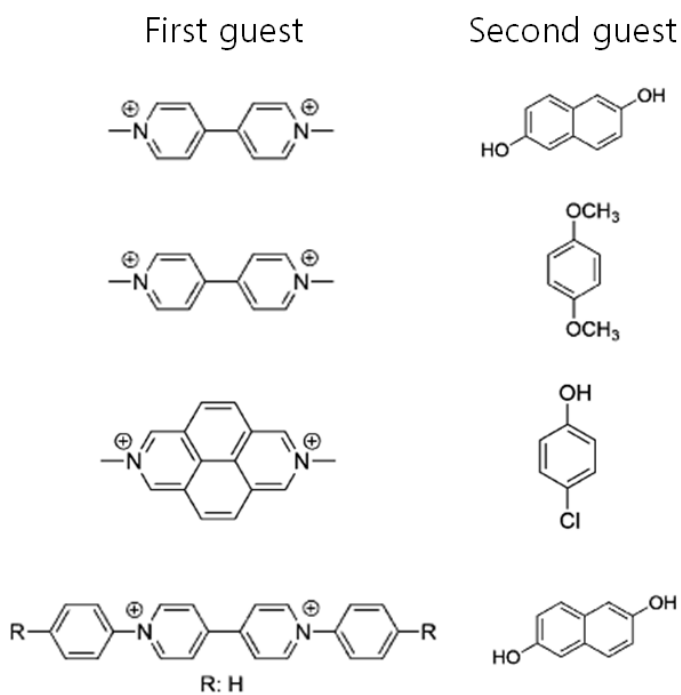
**Table 1.1** 반복되는 단위에 따른 CB 분자의 크기.<sup>33</sup>



		CB[5]	CB[6]	CB[7]	CB[8]
외부 지름(Å)	a	13.1	14.4	16.0	17.5
구멍(Å)	b	4.4	5.8	7.3	8.8
	c	2.4	3.9	5.4	6.9
높이(Å)	d	9.1	9.1	9.1	9.1
구멍 부피(Å <sup>3</sup> )		82	164	279	479



**Figure 1.5** CB[7] 분자가 선호하는 분자의 예시.<sup>34</sup>



**Figure 1.6** CB[8] 분자가 선호하는 분자의 예시.<sup>34</sup>



## 1.5 연구 목표

최근 자기조립물질에 주인-손님 화학을 도입한 연구가 자기조립조절이 용이하다는 장점으로 많은 연구가 진행되고 있다. 다양한 host 중에서 CB라는 고리형태 host를 이용한 연구는 수용성과 독성이 적어 생체응용 가능성이 높다. 하지만, 농도소광현상으로 자기조립된 물질은 좋은 형광성을 가지지 못했다. 특히, 자기조립된 물질들의 수용액상에서 구조변화와 형광변화를 관찰하는 연구는 많이 진행되지 못하였다.<sup>42</sup> 이러한 배경을 기반으로, 본 연구에서는 **Figure 1.7**과 같이 농도소광현상을 극복하는 사이아노스틸벤을 합성하여 자기조립상태에서 형광성이 높은 물질에 관한 연구를 진행하고자 하며 CB의 투입에 따른 특성변화를 살펴보고자 한다.

**Chapter 2**에서는 생체응용가능성을 높이기 위해 사이아노스틸벤 분자를 수용액상에서 특성을 유지할 수 있도록 합성하고자 한다. 그 중 수용액 상에서 물질 단독으로 응집구조를 형성하기 용이한 양친매성물질 형태로 디자인하였다. 사이아노스틸벤에 피리디늄(pyridinium)을 친수성 부분, 메틸기 (-CH<sub>3</sub>)를 가진 페닐이 소수성부분으로 구성되는 양친매성물질형태로 합성하고자 한다. 합성된 분자의 응집구조형성 및 광학적 성질 특성평가를 진행하고자 한다. 그리고 합성한 수용액에 CB[7] host를 투입하여 수용액 상에서 복합체 형성을 확인하고 응집구조변화와 형광전환 등의 특성변화 연구를 진행하고자 한다.

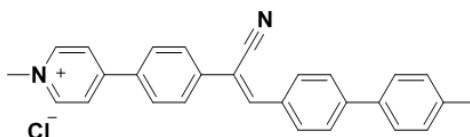
**Chapter 3**에서는 강한 응집특성으로 균일한 응집체를 형성하고 높은 형광성을 얻기 위하여 트리플루오로메틸기 ( $-\text{CF}_3$ )을 2개 달아 분자를 변형시키고자 한다. 따라서 본 연구에 사용한 분자는 사이아노스틸벤에 피리디늄 (pyridinium)을 친수성 부분,  $-\text{CF}_3$ 기를 2개 가진 페닐이 소수성부분으로 구성되는 양친매성물질형태로 합성하고자 한다. 이 수용액에 CB[7]의 투입에 따른 응집구조변화와 형광전환을 알아보하고자 한다. 더 나아가, CB[7]이 guest 물질과 결합 시 형광을 증진시키는 특성을 이용한 형광이 꺼지는 센서로만 보고된 한계를 극복하는 새로운 형태의 센서 응용 가능성 연구를 진행하고자 한다.

**Chapter 4**에서는 생체응용가능성을 가지는 양친매성 사이아노스틸벤에 사이아노기의 위치를 바꾸어 합성하고자 한다.  $-\text{CH}_3$ 기를 가진 물질과  $-\text{CF}_3$ 기 달린 물질에 사이아노기를 바꾸어 새로운 2개의 물질을 합성하고자 한다. 총 4개의 분자의 특성을 비교하여 양친매성 사이아노스틸벤에 도입된 작용기의 역할을 살펴보고자 한다. 추가로, 2종류의 수용액에 CB[7]을 투입하여 특성변화를 알아보고 각각의 복합체 특성을 비교하고자 한다.

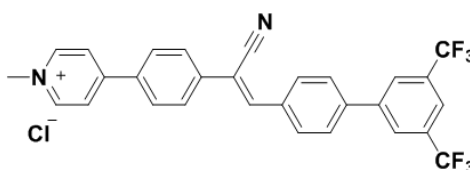
**Chapter 5**에서는 앞서 합성한 양친매성 사이아노스틸벤 수용액에 CB[8] host을 도입하여 광학적 성질을 알아보하고자 한다. CB[8]은 2개의 분자를 감쌀 수 있어서 이합체를 형성 할 수 있다. 앞서 합성한 분자들은 분자길이의 반 정도가 CB[8]에 감싸질 수 있으므로 J-응집체형태의 이합체를 형성 할 것으로 예측된다. 이에 따른 광학적 성질 변화가 나타나고 이를 활용하여 센서 응용 가능성 연구를 진행하였다. 추가로, 특성변화를 정리하여 간단한

방법으로 하나의 물질에서 물질단독 특성, CB[7]에 의한 특성, CB[8]에 의한 특성 총 3가지의 상태를 얻을 수 있을 것이다.

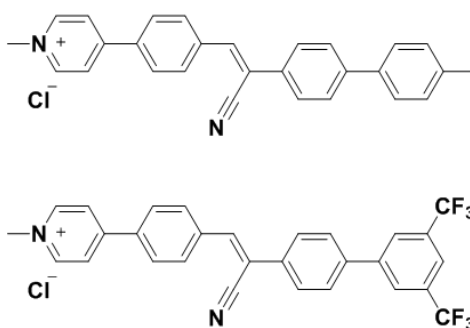
## Chapter 2.



## Chapter 3.



## Chapter 4.



**Figure 1.7** 본 연구에 사용한 사이아노스틸벤 유도체 분자구조

## 1.6 참고문헌

1. G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, 29, 2418.
2. Kimizuka, T. Kawasaki, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4387.
3. H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. venzmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 113.
4. A. Kaeser, A. P. H. J. Schenning, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 2985.
5. H. Cui, M. J. Webber, S. I. Stupp, *Peptide Science* **2010**, 1, 1.
6. Y. Kim, W. Li, S. Shin, M. Lee, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 12, 2888.
7. J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1976**, 72, 1525.
8. H.-J. Kim, T. Kim, M. Lee, *Acc. Chem. Res.* **2011**, 1, 72.
9. F. Lin, T.-Y. Zhou, T.-G. Zhan, X. Zhao, *Tetrahedron* **2014**, 70, 2251.
10. L. You, D. Zha, E. V. Anslyn, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 7840.
11. S.-W. Zhang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3420.
12. J. Gierschner, M. Ehni, H.-J. Egelhaaf, B. M. Medina, D. Beljonne, H. Benmansour, G. C. Bazan, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 144914.
13. B.-K. An, J. Gierschner, S. Y. Park, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 544.
14. M. Shimizu, T. Hiyama, *Chem. Asian. J.* **2010**, 5, 1516.
15. J. Mei, N. L. C. Leung, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 11718.
16. J. Gierschenr, S. Y. Park, *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 5818.
17. B.-K. An, S.-K. Kwon, S.-D. Jung, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14410.

18. B.-K An, D.-S Lee, J.-S. Lee, Y.-S. Park, H.-S. Song, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10232.
19. J. Seo, J. W. Chung, E.-H. Jo, S. Y. Park, *Chem. Commun.* **2008**, 2794.
20. J. W. Chung, Y. You, H. S. Huh, B.-K. An, S.-J. Yoon, S. H. Kim, S. W. Lee, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8163.
21. S. K. Park, S. Varghese, J. H. Kim, S.-J. Yoon, O. K. Kwon, B.-K. An, J. Gierschner, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4757.
22. O. K. Kwon, J.-H. Park, D. W. Kim, S. K. Park, S. Y. Park, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1951.
23. J. Szejtli, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1743.
24. G. Yu, K. Jie, F. Huang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7240.
25. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017.
26. J. W. Lee, S. Samal, N. Selvapalam, H.-J. Kim, K. Kim, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 621.
27. J. Lagona, P. Mukhopadhyay, S. Chakrabarti, L. Issacs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4844.
28. E. A. Appel, J. d. Barrio, X. J. Loh, O. A. Scherman, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6195.
29. F. Biedermann, O. A. Scherman, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 2842.
30. H. Bai, H. Yuan, C. Nie, B. Wang, F. Lv, L. Liu, S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1.
31. D. Jiao, J. Geng, X. J. Loh, D. Das, T.-C. Lee, O. A. Scherman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9633.
32. V. D. Uzunova, C. Cullinane, K. Brix, W. M. Nau, A. I. Day, *Org.*

- Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 2037.
33. S. J. Barrow, S. Kasera, M. J. Rowland, J. d. Barrio, O. A. Scherman, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12320.
34. D. Ma, G. Hettiarachchi, D. Nguyen, B. Zhang, J. B. Wittenberg, P. Y. Zavalij, V. Briken, L. Issacs, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 503.
35. A. A. Elbashir, H. Y. Aboul-Enein, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2015**, *45*, 52.
36. A. Hennig, H. Bakirci, W. M. Nau, *Nat. Methods* **2007**, *4*, 629.
37. Y. J. Jeon, P. K. Bharadwaj, S. Choi, J. W. Lee, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4474.
38. Y. Liu, Y. Yu, J. Gao, Z. Wang, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6726.
39. K.-D. Zhang, J. Tian, D. Hanif, Y. Zhang, A. C.-H. Sue, T.-Y. Zhou, L. Zhang, X. Zhao, Y. Liu, Z.-T. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17913.
40. X.-L. Ni, S. Chen, Y. Yang, Z. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6177.
41. N. barooah, J. Mohanty, A. C. Bhasikuttan, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13225.
42. K. Liu, Y. Yao, Y. Kang, Y. Liu, Y. Han, Y. Wang, Z. Li, X. Zhang, *Scientific reports* **2013**, *3*, 2372.

## Chapter 2. 양친매성 사이아노스틸벤의 특성평가 및 CB[7]에 의한 특성변화

### 2.1 서론

초분자적으로 자기조립되는 물질은 다양한 기능을 가지는 물질, 디바이스등 여러 분야에서 중요성이 증가하면서 많은 관심을 받고 있다. 초분자적 자기조립전략 중 주인-손님 화학을 이용한 초분자 양친매성물질은 응집구조조절이 쉬워 다양한 기능을 가지는 물질로 응용할 수 있다는 장점으로 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>1</sup> 그중에서도, 응집구조변환을 일으키는 물질은 약물전달등의 응용으로 많이 연구되고 있다. 또한 형광물질은 세포 이미징, 약물전달확인등 다양하게 활용할 수 있다.<sup>2</sup> 위 장점들을 모두 가지는 형광전환과 응집구조전환이 동시에 이루어지는 물질은 형광의 높은 감도가 센서와 생체 이미징등의 생체응용에 많이 활용될 수 있다.<sup>3</sup> 하지만 수용액상에서 자기조립된 물질은 농도소광현상으로 인해 형광으로 관찰하기는 어려워 응집구조변환과 형광전환을 동시에 확인하는 연구는 많이 보고되지 못했다.

사이아노스틸벤은 일반적인 유기형광분자들이 나타내는 농도소광현상을 극복하는 대표적인 물질이다. 독특한 형광특징으로 많은 광학적특성에 대한 연구가 이루어졌다. 그뿐만이 아니라,

자기조립능력과 결정성이 좋아 자극반응물질, 유기태양전지, OFET 등의 다양한 연구가 진행되었다.<sup>4</sup> 사이아노스틸벤은 정교한 응집구조를 가지면서 형광성을 유지하는 특징을 갖추고 있어 응집구조변환과 형광전환을 동시에 일으킬 수 있는 적합한 물질로서 생체응용에 적합한 특성을 가졌다. 하지만, 지금까지 보고된 대부분의 물질은 소수성물질로 수용액상에서 그 특성의 발현되지 못하여 생체응용에 한계가 존재한다. 수용액에서 특성의 유지가 가능하고 농도소광현상을 극복하는 몇몇 사이아노스틸벤 분자들이 보고되었다.<sup>3, 5, 6, 7</sup> 그러나, 스스로 응집구조를 형성하지 못하거나, host을 통해 간단하게 응집구조변환을 일으키지 못했거나 발광수율 (photoluminescence quantum yield, PLQY), 형광수명 (photoluminescence lifetime)과 같은 광학적 성질의 변화나 조절을 논리적으로 설명하지 못했다는 한계가 있다. 따라서 위 한계들을 극복하는 새로운 물질연구가 필요하다.

사이아노스틸벤이 농도소광현상을 극복하는 AIEE 특징을 보인다고 최초로 보고한 논문은 소수성물질로서 유기용매에서만 작동되고 후속적으로 연구된 다른 대부분의 사이아노스틸벤 유도체들 또한 유기용매에서만 작동한다.<sup>4, 8</sup> 최근 들어서야 사이아노스틸벤에 피리디늄을 양쪽에 도입하여 친수성의 사이아노스틸벤을 보고하였다.<sup>7</sup> 물에 잘 녹으며, 수용액상에서 CB[8]이라는 host도입에 통해 고분자형태로 응집하여 AIEE특성을 보이는 시스템을 보고하였다. 일련의 연구 과정에서 소수성물질, 친수성물질은 독특한 특성을 보고하였지만 양친매성형태로 합성한 형태는 연구되지 않았다. 또한 소수성물질은 수용액상에서 특성이



유지되지 못하고, 친수성물질은 CB[8]의 도움 없이 스스로 구조를 형성하지 못하는 한계점을 가진다. 따라서 본 연구에서 사용한 분자는 피리디늄을 친수성 부분, 메틸기를 가진 페닐이 소수성부분으로 구성되는 양친매성 사이아노스틸벤으로 디자인하였다. 수용액상에서 작동하고 CB[8]의 도움없이 스스로 구조를 형성하도록 했다. 따라서 생체재료로 많이 사용되는 CB[7]을 추가하여 새로운 응집구조조절과 형광조절을 할 수 있을 것이라 예상하였다.

본 연구에서는 디자인한 양친매성 사이아노스틸벤을 합성하여 물질의 특성을 알아보고자 한다. 그리고 수용액상에서 스스로 구조를 형성하고 형광성을 유지하는지 알아보았다. CB[7] host 도입에 따라 복합체를 형성하는지 알아보았으며 이에 따라 응집구조변화와 형광전환이 일어나는 것을 살펴보았다.

## 2.2 실험

### 2.2.1 일반적인 방법

합성에 사용한 시약은 Sigma-Aldrich, 세진시아이, Alfa Aesar 등의 업체를 통해 구매하고 별도의 정제 없이 사용하였다. CB[7]은 Sigma-Aldrich와 Strem Chemicals에서 구매하였다. CB[7]은 오븐에 하루 이상 건조한 다음 사용하였다. 반응에 사용한 초자와 교반자석은 충분한 세척과 건조를 시킨 후 사용하였으며 반응진행상황은 실리카겔을 고정상으로 하는 박층 크로마토그래피 (thin layer chromatography, TLC)을 통해 확인하였다. TLC에서 이동하는 이동상의 위치는 UV 램프의 254nm, 365nm 파장의 빛을 이용하여 확인했다. 모든 수용액을 만들 때는 각 농도에 맞는 마이크로피펫을 사용하였으며 유리병에서 충분한 소니케이션과 열을 가해준 뒤 상온으로 식혀 사용하였다.

### 2.2.2 합성

최종물질인  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 의 합성은 **Scheme 2.1**의 과정으로 합성하였다. 이미 보고된 중간물질은 참고문헌을 참조하여 합성하였다.<sup>9</sup> 친수성부분을 분리한 화합물 **6**은 **Scheme 2.2**의 과정으로 합성하였다.

**2-(4-(pyridine-4-yl)phenyl)acetonitrile (1)의 합성** : pyridin-4-ylboronic acid (1.7g, 10.4mmol)을 2M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (40mL)에 녹이고 2-(4-

bromophenyl)acetonitrile (1.7g, 8.7mmol)은 THF (80mL)에 녹인 뒤 ethanol (15mL)을 추가하여 두 용액을 섞고 리플렉스를 부착한 상태에서 75°C에서 교반시킨다. 20분정도 교반을 시킨 뒤에 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (1.0g, 0.87mmol)을 넣고 24시간 반응을 진행시킨다. 반응 용액을 상온으로 식힌 다음 물 (200mL)과 dichloromethane (DCM) (200mL)을 통해 3회 추출한다. 추출된 용액을 MgSO<sub>4</sub>을 넣어 필터를 진행하고 여과된 용액의 용매를 날린다. 남은 물질을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 DCM:ethyl acetate = 1:2로 정제하여 하얀색의 파우더 화합물 (1)을 얻었다. (1.56g, 수득률: 92%). <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]:8.68(d, 2H), 7.66(d, 2H), 7.50(d, 2H), 7.47(d, 2H), 3.83(s, 1H).

**4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyde (2)의 합성 :** (4-formylphenyl)boronic acid (1.0g, 5.85mmol)을 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (50mL)에 녹이고 1-bromo-4-methylbenzene (0.73g, 4.88mmol)은 toluene (80mL)에 녹인 뒤에 ethanol (15mL)을 추가한 뒤 두 용액을 섞고 80°C에서 교반시킨다. 20분정도 교반을 시킨 뒤에 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.57g, 0.49mmol)을 넣고 24시간 반응을 진행시킨다. 반응 용액을 상온으로 식힌 다음 물 (300mL)과 DCM (300mL)을 통해 3회 추출한다. 추출된 용액을 MgSO<sub>4</sub>을 넣어 필터를 진행하고 여과된 용액의 용매를 날린다. 남은 물질을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 하얀색의 파우더 화합물 (2)을 얻었다. (0.75g, 수득률: 78%). <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]:10.0(s, 1H), 7.95(d, 2H), 7.75(d, 2H), 7.55(d, 2H), 7.28(d, 2H), 2.42(s,

3H).

**(Z)-3-(4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-(4-(pyridin-4-**

**yl)phenyl)acrylonitrile (3)의 합성:** 화합물 1 (0.1g, 0.52mmol)과 화합물 2 (0.1g, 0.52mmol)을 *tert*-부틸알코올 (*tert*-butyl alcohol, 5mL)와 THF (1mL)에 녹인 후 50°C에서 교반시킨다. 그리고 tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) (1M methanol 용액) (65  $\mu$  L)을 천천히 투입시킨다. 50°C에서 교반시키면서 2시간 동안 Knoevenagel condensation 반응을 시킨뒤, 과량의 methanol을 반응기에 넣어주어 침전을 잡고 반응을 중단시킨다. 상온으로 온도를 낮춘 뒤 침전물은 멤브레인필터를 이용하여 수집하고 THF를 이동상으로 하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제하였다. 정제된 물질은 THF와 methanol에서 재침전을 잡아 노란색의 파우더 화합물 (3)을 얻었다. (0.1g, 수득률:50%). <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ [ppm]:8.71(d, 2H), 8.0(d, 2H), 7.84(d, 2H), 7.72(t, 4H), 7.64(s, 1H.), 7.55(m, 4H), 7.29(d, 2H), 2.47(s, 3H).

**(Z)-4-(4-(1-cyano-2-(4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)vinyl)phenyl)-1-**

**methylpyridin-1-ium iodide (4)의 합성:** 화합물 3 (0.1g, 0.27mmol)을 toluene (15mL) 85°C에 녹이고 교반시킨다. 그리고 iodomethane (0.38g, 2.7mmol)을 위 녹인 용액에 추가한다. 반응은 교반시키며 85°C에서 24시간 진행시켰다. 그리고 반응물을 냉동고에 넣어 온도를 낮추어 노란색 고체 화합물 (4)을 얻었다. (0.12g, 수득률:87%). <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, DMSO)  $\delta$ [ppm]: 9.05(d, 2H), 8.59(d, 2H), 8.31(s, 1H), 8.26(d, 2H),

8.09(dd, 4H), 7.90(d, 2H), 7.71(d, 2H) 7.34(d, 2H), 4.35(s, 3H), 2.37(s, 3H).

**(Z)-4-(4-(1-cyano-2-(4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)vinyl)phenyl)-1-**

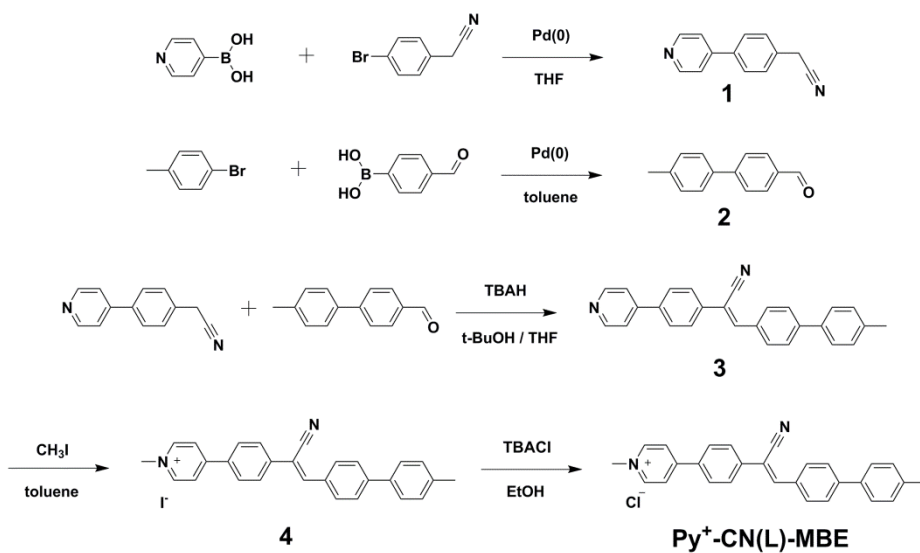
**methylpyridin-1-ium chloride (Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE)의 합성:** 화합물 4 (0.1g, 0.19mmol)을 ethanol (200mL)에 녹인 뒤 과량의 tetrabutylammonium chloride (TBACl) (0.54g, 1.9mmol)을 추가하여 24시간 상온에서 교반시킨다. 혼합물의 용액을 날려 노란색 파우더를 얻은 뒤 ethanol과 n-hexane을 통해 재침전을 진행하고 재결정을 진행하여 노란색 고체 화합물 (Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE)을 얻었다. (0.05g, 수득률:62%)  
<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, DMSO) δ[ppm]: 9.05(d, 2H), 8.59(d, 2H), 8.31(s, 1H), 8.26(d, 2H), 8.09(dd, 4H), 7.90(d, 2H), 7.71(d, 2H) 7.34(d, 2H), 4.35(s, 3H), 2.37(s, 3H). <sup>12</sup>C NMR(500 MHz, DMSO) δ[ppm]: 153.0, 145.7, 144.2, 142.5, 137.9, 137.2, 135.9, 133.8, 132.2, 130.2, 129.7, 128.9, 126.8, 126.6, 124.0, 117.8, 108.4, 47.1, 20.7. m/z (ESI-MS) Calcd for C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>, 387.4; Found, 387.5.

**4-(4-(cyanomethyl)phenyl)-1-methylpyridin-1-ium iodide (5)의 합성:**

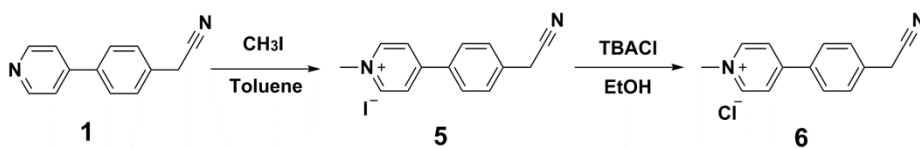
화합물 1 (0.4g, 2.06mmol)을 toluene (30mL)에 녹인 뒤 교반시키며 85°C로 승온시킨 뒤 iodomethane (1.47g, 10mmol)을 투입한다. 혼합물은 24시간동안 85°C에서 교반시킨다. 혼합물을 냉동고에 넣어 온도를 낮춘 뒤 생성된 노란색 고체 화합물 (5)을 필터를 통해 얻었다. (0.62g, 수득률:74%). <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, DMSO) δ[ppm]: 9.11(d, 2H), 8.62(d, 2H), 8.36(s, 2H), 8.16(d, 2H), 4.37(s, 3H), 4.33(s, 2H).

**4-(4-(cyanomethyl)phenyl)-1-methylpyridin-1-ium chloride (6)의 합성:**

화합물 5 (0.5g, 1.49mmol)을 ethanol(200mL)에 녹인 뒤 과량의 TBACl (4.1g, 14.9mmol)을 추가하여 교반한다. 24시간동안 교반을 한 뒤에 ethanol과 n-hexane을 통해 재침전을 진행하고 재결정을 진행하여 갈색의 파우더 화합물 (6)을 필터를 통해 얻었다. (0.13g, 수득률:36%).  $^1\text{H}$  NMR(300 MHz, DMSO)  $\delta$ [ppm]: 9.11(d, 2H), 8.62(d, 2H), 8.36(s, 2H), 8.16(d, 2H), 4.37(s, 3H), 4.33(s, 2H).



**Scheme 2.1** Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE의 합성 과정.



**Scheme 2.2** 친수성부분을 분리한 반쪽 물질 **6**의 합성 과정.

### 2.2.3 물질 특성 평가

합성과정에서 사용한 실리카겔 크로마토그래피는 실리카겔 60G (입자 크기: 0.015 ~ 0.040mm)을 고정상으로 사용하였다. 모든 반응의 물질들은 Bruker, Avance-300 (300 MHz)의  $^1\text{H}$  NMR을 통해 확인하였다. 최종물질은 electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS)을 통해 확인하였고 Thermo Finnigan, LCQ를 추가칼럼 없이 직접 주사하여 사용하였다. 복합체 형성확인에는 matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometer (MALDI-TOF)을 사용하였고 해당 장비는 MALDI TOF-TOF 5800 System을 사용하였다.

분광학적 특성평가는 다음과 같다. 흡광 스펙트럼은 Shimadzu, UV-1650 PC spectrometer을 이용하여 250nm에서 700nm까지 측정하였다. 발광 스펙트럼은 Varian, Cary Eclipse 형광분광광도계와 Photo Technology International, Felix32 QM-40 형광분광광도계를 사용하였다. PLQY는 Photo Technology International, Felix32 QM-40 형광분광광도계와 적분구 Lasphere Co., 600 diameter을 이용하여 절대값으로 측정하였다. 시분해형광분광기 (time-correlated single photon counting, TCSPC)실험은 FluoTime200 spectrometer (PicoQuant), PicoHarp300 TCSPC board (PicoQuant), PMA182 photomultiplier (PicoQuant)을 사용했다. 여기빔은 377nm의 laser을 사용하였다. 자료분석은 PicoQuant Fluofit 소프트웨어를 사용하였다.

구조 특성평가는 다음과 같다. 고해상도 분자구조 이미지는 transmission electron microscopy (TEM)을 이용하여 획득하였다. TEM은 물질 수용액을 만들어 탄소 구리 그리드에 drop casting하여 샘플을 준비하여 JEM-2100F (Analytical TEM)을 사용하였다. 수용액상에서의



입자크기는 Dynamic light scattering(DLS)을 통해 분석하였고 DLS-7000을 사용했다.

#### 2.2.4 계산

$$[G]_{eq} = (K[G]_0 - K[H]_0 - 1 + \sqrt{(K[G]_0 + K[H]_0 + 1)^2 - 4K^2[G]_0[H]_0})/2K \quad (2.1)$$

$$\Delta I = \left(1 - \frac{[H]_{eq}}{[H]_0}\right) (I_{H-G} - I_G) \quad (2.2)$$

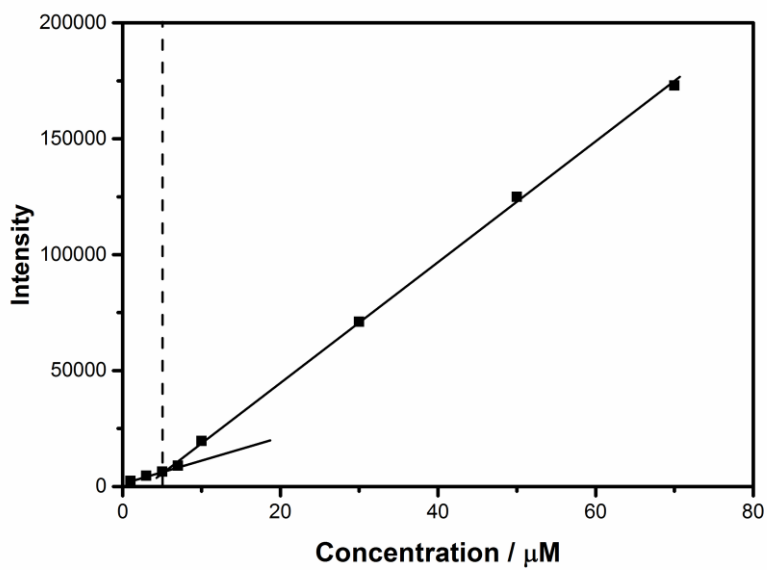
$\Delta I$ 는 형광변화,  $I_{H-G}$ 는  $Py^+$ -CN(L)-MBE에 과량의 CB[7]을 넣어 모두 복합체를 형성했을 때 형광이다.  $I_G$ 는 CB[7] 없이 guest 단독의 형광이다.  $[G]_0 = [Py^+ - CN(L) - MBE]_0 = 2.5 \mu M$  이고  $[H]_0 = [CB7]_0 = 2.5 \mu M$  을 가지고  $K$ 는  $Py^+$ -CN(L)-MBE과 CB[7]의 결합상수이다. 수식 (2.1)과 (2.2)을 연립하여 수식을 세운 뒤 Nonlinear least-squares curve-fitting 방법을 사용하여 MATLAB 프로그램으로 결합상수 ( $K$ )를 측정하였다.<sup>10</sup>

## 2.3 결과 및 논의

### 2.3.1 물질 특성

물질단독의 광학적 특성을 알아보기 위해 PLQY를 측정하였다. 새롭게 합성한  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 의 파우더상태 PLQY는 0.03을 나타냈으며 좋은 용매인 ethanol을 사용한 용액에서의 PLQY는 0.01이하의 값을 나타냈다. 전체적으로 PLQY이 낮은 것을 확인할 수 있다. 이는  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$  분자의 친수성부분이 양이온으로 이루어져 전자가 부족한 상태가 된다. 이와 반대로, 소수성부분은 페닐과 페닐이 이어진 형태에 알킬기가 붙어있는 형태로 전자가 상대적으로 풍부한 상태가 된다. 따라서 분자 내 전하이동 (intramolecular charge transfer, ICT)이 일어날 가능성을 가진다. 또한 페닐과  $-\text{CH}_3$ 기로는 강한 결합한 응집체를 형성하지 못하여 비발광성 복사과정을 막지 못해 낮은 형광성을 가진다고 해석하였다. 추가로 확인할 수 있는 것은 파우더상태에서 형광이 ethanol 용액에서보다 높다. 이는 사이아노스틸벤의 AIEE 특징이 나타났다고 해석할 수 있다.

**Figure 2.1**은  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$  농도가 증가함에 따른 형광세기를 나타낸 것이다. 농도가 증가하면  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$  응집체를 형성하고 응집체를 형성할 때 형광이 증진되는 AIEE 특징을 이용하여 임계응집농도 (critical aggregation concentration, CAC)을 구할 수 있다. 위 방법을 통하여 순수한 물에서 측정된 CAC는  $4.7 \times 10^{-6} \text{ M}$  이다.



**Figure 2.1**  $\text{Py}^+$ -CN(L)-MBE 수용액 농도증가에 따른 형광세기의 변화.

### 2.3.2 복합체 형성

Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE는 수용액상에서 CB[7]과는 CB[7] : Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE = 1:1의 몰비로 복합체를 형성하고 1-메틸 피리디늄을 CB[7]이 감싼 형태가 될 것이라 예상하였다. 복합체 형성 확인을 위해 Job plot, MALDI-TOF, NMR등 다양한 방법을 사용하였다.

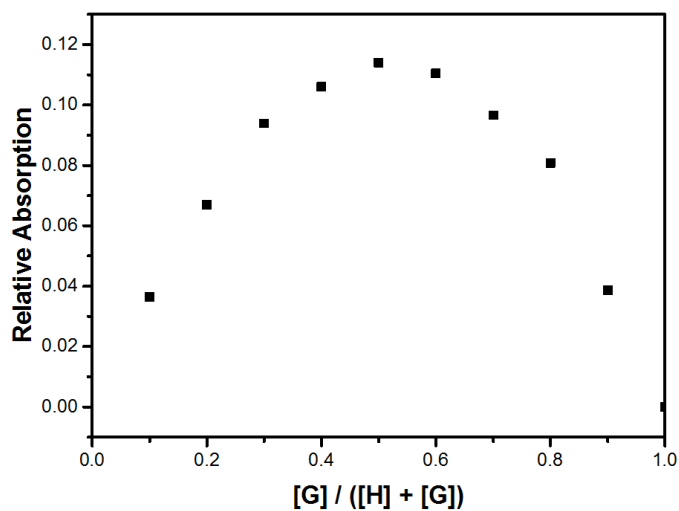
**Figure 2.2 (a)**는 Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE 수용액 전체농도  $2.0 \times 10^{-5} \text{M}$ 을 고정하고 CB[7]의 당량을 높이면서 상대적인 363nm 파장의 흡광도를 나타냈다. Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE와 CB[7]이 1:1의 몰비를 가질 때 최대의 흡광도를 가진다. 따라서 CB[7]:Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE = 1:1의 몰비로 결합함을 확인할 수 있다. **Figure 2.2 (b)**는 Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE를 CB[7]을 과량으로 넣은 뒤 MALDI-TOF를 측정한 결과이다. 1549.6724에 해당되는 피크는 [Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE/CB[7]] 물질의 피크에 해당된다. 그리고 1355.48에 해당되는 피크는 [Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE/2CB[7]]에 해당되지만 대부분의 복합체는 1:1의 몰비를 형성하는 것을 확인할 수 있다.

D<sub>2</sub>O에서 Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE의 용해도가 NMR을 찍기에 충분하지 않아 친수성 부분을 따로 떼어내서 화합물 **6**을 이용하여 NMR측정을 하였다.<sup>3</sup> **Figure 2.3**는 화합물 **6**의 방향족부분을 <sup>1</sup>H NMR을 통해 피크를 확인하였다. CB[7]의 당량에 따라 피크의 전이를 확인할 수 있어서 1-메틸 피리디늄을 CB[7]이 감싼다고 해석할 수 있다. 1당량과 2당량에서 피크전이가 일어나지 않고 동일한 것을 통해서 CB[7] : Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE = 1:1의 몰비로 결합함을 확인할 수 있다. 추가로 소수성부분을 따로 떼어내어 D<sub>2</sub>O <sup>1</sup>H NMR 측정하였으나 CB[7]과량을 투입해도 복합체를 형성하지 못하였다.

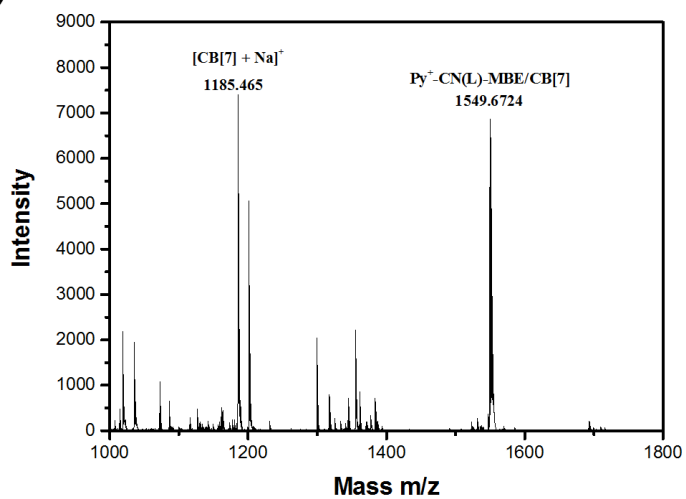
**Figure 2.4**는 복합체 형성에 따른 형광변화를 나타내어  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 와  $\text{CB[7]}$ 의 결합세기를 측정하였다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 와  $\text{CB[7]}$ 이 1:1 몰비 복합체를 형성한다고 가정하였을 때 나타낸 식을 이용하여 nonlinear least-squares curve-fitting 방법을 사용하여 피팅한 결과  $K = 3.72 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ 로 측정되었으며  $R^2$ 값이 0.99이상을 가져 적합한 피팅을 얻었다. 이 결합상수는 기존에 알려진 피리디늄과  $\text{CB[7]}$ 의 결합상수와 유사한 수치를 얻었다는 것을 확인하였다.<sup>7</sup>

위 방법들을 통하여  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 과  $\text{CB[7]}$ 은 1:1 몰 비율로 복합체형성을 알 수 있었으며 1-메틸 피리디늄을  $\text{CB[7]}$ 이 감싼 형태로 초분자 양친매성물질이 유도되는 것을 확인하였다.

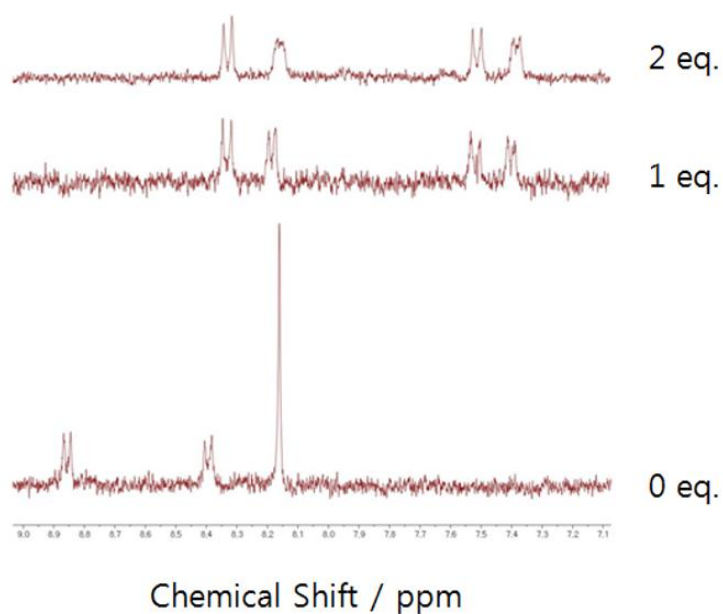
(a)



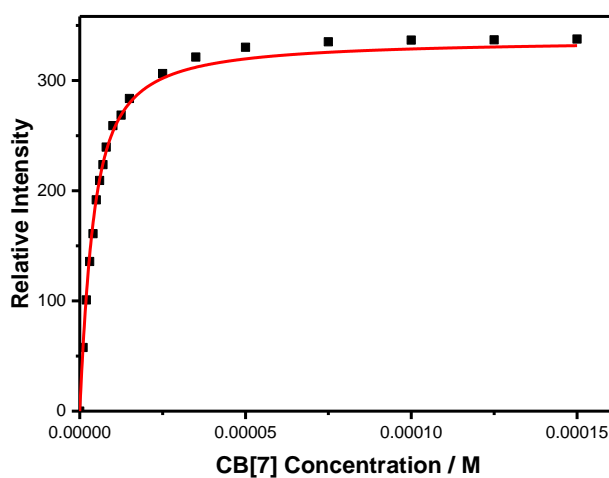
(b)



**Figure 2.2**  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 의 (a) 수용액에서  $\text{CB[7]}$  비율에 따른 상대적인 흡광도의 Job plot. (b)  $\text{CB[7]}$  과량 투입 후의 MALDI-TOF.



**Figure 2.3** 친수성부분을 분리한 화합물 **6**의  $\text{D}_2\text{O}$  용액상 CB[7] 당량증가에 따른  $^1\text{H}$  NMR.



**Figure 2.4** CB[7]의 농도증가에 따른 상대형광세기 피팅.

### 2.3.3 구조 변환

물질단독으로 형성된 응집구조를 살펴보고 CB[7]이 결합하면서 응집구조의 변환을 살펴보기 위하여 CAC값 보다 높은 농도인  $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$ 으로 고정하여 특성평가하였다.

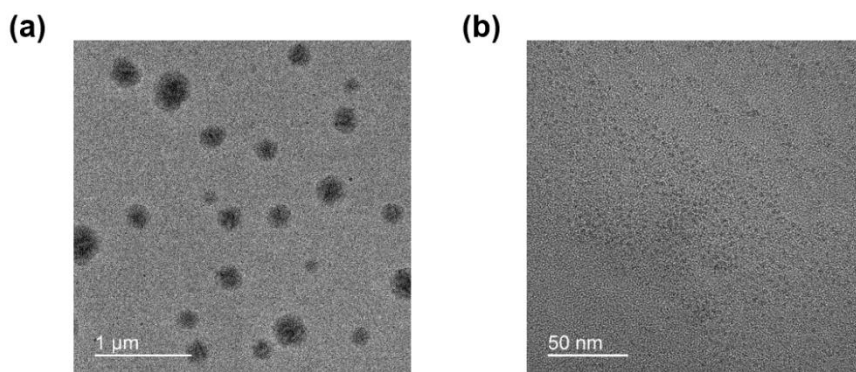
**Figure 2.5**은  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 과  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE/CB[7]}$  복합체의  $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액을 샘플링하여 나노구조를 TEM으로 관찰하였다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 은 예상대로 스스로 구조형성하는 것을 확인할 수 있으며 원형형태를 가졌다. 특정한 크기를 가지지 않고 다양한 크기의 나노입자를 형성하는 것을 알 수 있다. 반면,  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE/CB[7]}$  복합체는 기존의 큰 크기를 가지는 나노입자들이 모두 사라졌음을 확인할 수 있고, 특정하지 않은 구조들을 매우 작게 존재한다.

**Figure 2.6**은  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 과  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE/CB[7]}$  복합체  $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$  농도 수용액상에서 입자크기 분포를 DLS을 통해 확인한 결과이다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 은 300nm ~ 1000nm의 분포가 넓게 구조를 형성하는 것을 확인할 수 있다. 이는 TEM상에서 나노입자구조가 다양한 크기를 가지는 것과 일치하는 결과이다. 따라서 수용액상에서 다양한 크기를 가지는 나노입자를 형성한다고 해석할 수 있다. 반면,  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE/CB[7]}$  복합체는 고농도에서도 충분한 광산란을 얻지 못하였다. 이는 CB[7]이 결합하면서 물에서 잘 용해되도록 바뀌었고 응집체를 형성할 때 부피가 큰 CB[7]이 입체장애로 작용하여 응집구조를 형성하지 못한 것으로 판단된다. 또한, 소수성부분들의 집합이 잘 이루어지지 못하여  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE/CB[7]}$  복합체들은 구조를 형성하지 못한다고 판단하였다.

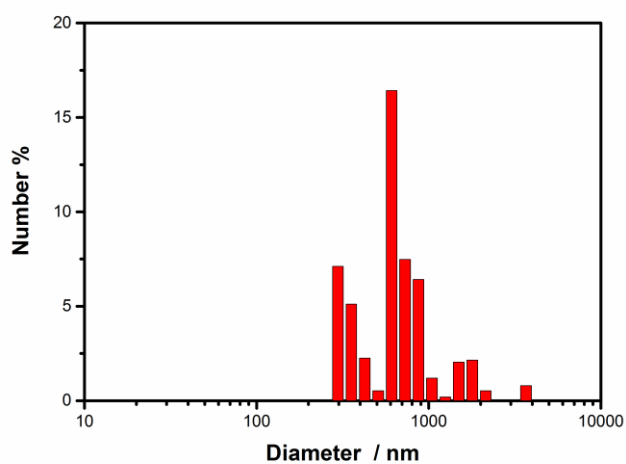


Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE은 친수성부분과 소수성부분이 모두 단단한 방향족화합물로 되어있기 때문에  $\pi-\pi$  쌓임과 같은 상호작용으로 이중막구조를 형성할 가능성을 가지지만 나노입자를 형성하였다. 이는 양이온으로 구성된 친수성부분이 서로 반발력을 가지고 있기 때문에 안정적인  $\pi-\pi$  상호작용을 형성하지 못해 원형형태로 구조를 형성한다고 해석하였다. 또한 약한 상호작용을 가지고 있어 안정적인 나노파티클을 형성하지 못하고 이에 따라 크기가 다양하게 분포한다고 해석하였다. 반면, CB[7]이 도입되면 수용성이 좋아지고 소수성부분들이 뭉치지 못하면서 응집구조가 모두 없어지게 된다고 해석하였다.

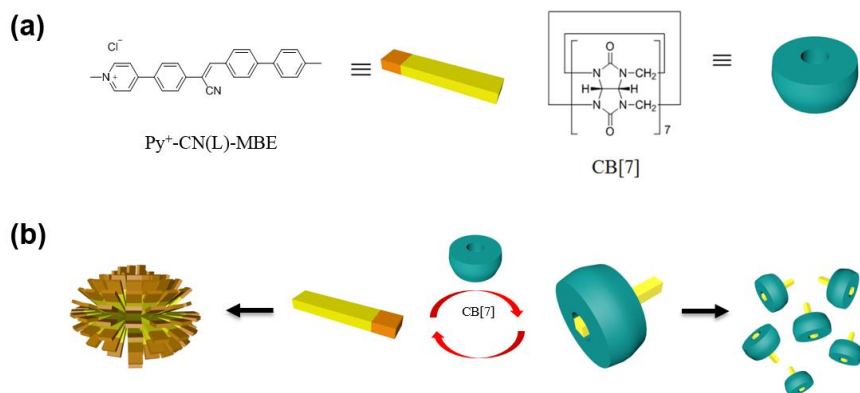
위 내용들을 종합하면, **Scheme 2.3** 과 같이 Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE은 수용액상에서 스스로 다양한 크기의 원형형태의 나노입자 형성한다. 원형형태는 양이온사이의 반발력으로 형성된 것으로 해석하였다. 반면, CB[7]을 도입한 복합체는 나노입자구조가 모두 사라졌다. CB[7]이 수용성을 높여주고 소수성부분이 뭉치지 못하여 구조를 형성하지 못한 것으로 해석하였다.



**Figure 2.5** (a)  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ . (b)  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE/CB[7]}$  복합체의 TEM 이미지.



**Figure 2.6**  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$   $5.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액상의 DLS 크기분포도.



**Scheme 2.3** (a) Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE와 CB[7]의 구조와 모델. (b) Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE와 CB[7]투입에 따른 분자모형변화 및 구조변화 모식도.

### 2.3.4 형광 전환

분자의 배열이 바뀌면서 구조변환이 일어남과 동시에 형광전환이 나타난다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$  물질에 CB[7] 투입에 따른 광학적 특성변화를 다양한 방법을 통해 확인 및 해석하였다.

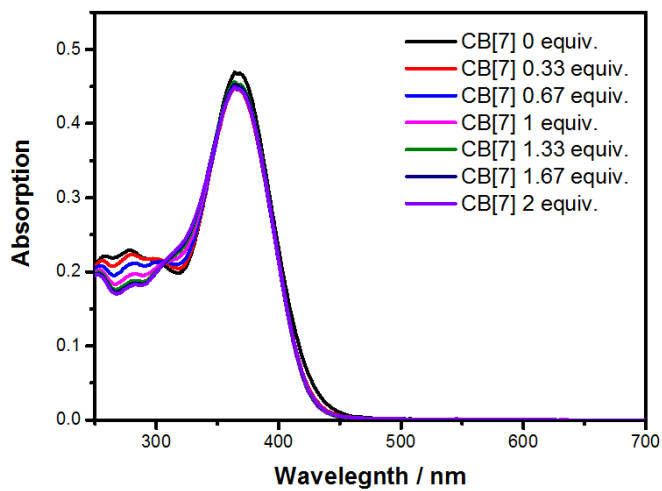
**Figure 2.7**은  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$   $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$  농도 수용액에 CB[7] 투입에 따른 흡수 스펙트럼과 형광스펙트럼을 나타냈다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$  수용액은 363nm의 최대흡수파장을 가지며 560nm의 노란색 형광을 나타낸다. ICT의 가능성과 강한 응집을 하지 못하여 비교적 낮은 0.02의 PLQY( $\Phi_F$ )을 가진다. 위  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$  수용액에 CB[7]를 투입하면 흡수 스펙트럼상에서는 큰 변화가 나타나지 않는다. 하지만 청색이동하여 540nm의 형광을 나타낸다. 분자 단독으로 존재하면서 540nm의 장 파장을 가지는 것은 ICT가 일어났다고 추측할 수 있다. 형광세기는 약 2배 이상 감소하고 이와 함께 PLQY는 0.01로 감소하였다. 이러한 경향은 발광성 복사과정 ( $K_r$ )이 감소하고 비발광성 복사과정 ( $K_{nr}$ )이 증가하는 경향을 통해 확인할 수 있다. 위와 같은 형광감소가 나타나는 이유는 나노입자구조를 이루면서 AIEE현상으로 증진된 형광을 지니고 있다가 형성된 구조가 사라지면서 형광이 감소한다고 해석할 수 있다. 청색이동한 발광은  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$  단독으로는 나노입자를 형성하면서 분자간의 상호작용을 통해 응집 발광 (aggregated emission)을 나타내지만 CB[7]과 복합체를 이루면 구조를 형성하지 못하면서 단량체 발광 (monomeric emission)으로 전환됐다고 추측하였다.

**Figure 2.8**은  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 와  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE/CB[7]}$  복합체  $2.0 \times$

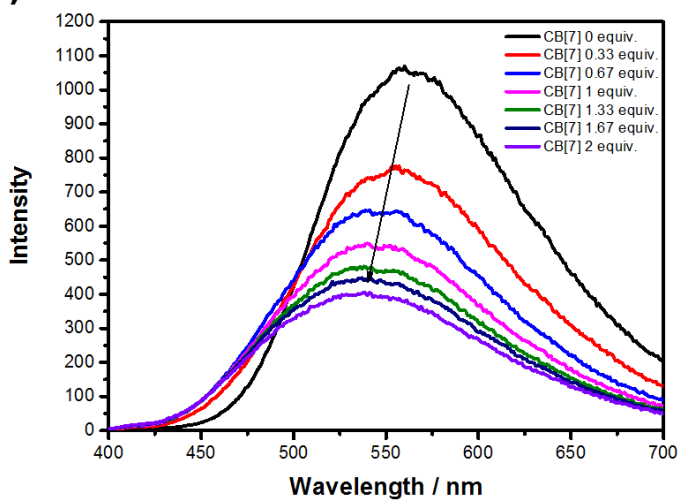
$10^{-5}\text{M}$  수용액에서의 TCSPC 데이터를 나타내었다. 형광수명( $\tau_F$ )을 통하여 응집체 발광에서 단량체 발광의 전환을 설명할 수 있었다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 은 3.82ns의 형광수명을 가진다. 반면,  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE/CB[7]}$  복합체는 2.83ns로 감소된 형광수명을 보인다. 이는 나노입자를 형성하면서 생긴 응집체 발광이 사라지면서 단량체발광으로 변환되었다는 가설을 뒷받침할 수 있다.

위 광학적성질을 종합하면  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 은 강한 응집을 하지 못하여 형광성이 크게 좋지 않다. 그리고 물질 단독으로 존재시 나노입자구조를 형성하면서 분자간의 상호작용을 통해 응집체 발광을 나타낸다. 반면, CB[7]의 투입에 따라서 **Table 2.1**과 같이 다양한 광학적성질 변화가 나타난다. CB[7]을 투입하면 나노입자구조가 사라지고 단량체형태가 된다. 이와 동시에 사이아노스틸벤의 AIEE현상이 사라져 약한 단량체형광이 나타나 형광세기가 감소되고 청색이동 된다.

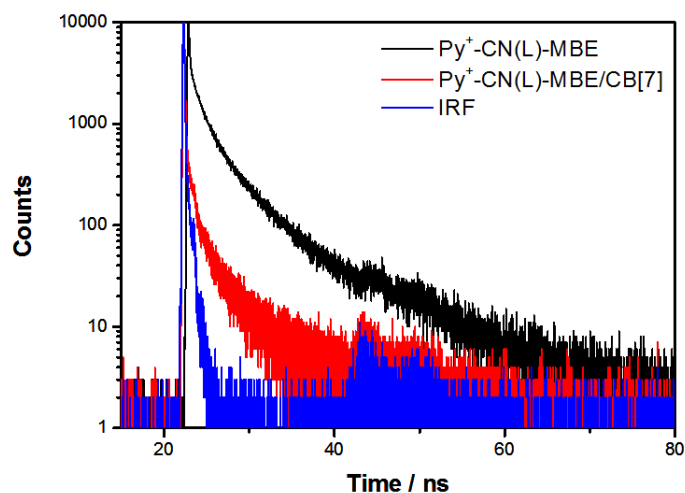
(a)



(b)



**Figure 2.7**  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 의  $\text{CB}[7]$  농도증가에 따른 (a) 흡광 스펙트럼. (b) 형광 스펙트럼.



**Figure 2.8**  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 와  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE/CB[7]}$  복합체 수용액의 TCSPC 발광붕괴 스펙트럼.

**Table 2.1**  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE/CB[7]}$  복합체 수용액의 광학적 특성.

	$\lambda_{\text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{emi}}$ [nm]	$\Phi_{\text{F}}$	$\tau_{\text{F}}$ [ns]	$K_{\text{r}}/10^7$ [S] <sup>-1</sup>	$K_{\text{nr}}/10^7$ [S] <sup>-1</sup>
$\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$	363	560	0.02	3.82	0.52	25.66
$\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE/CB[7]}$	363	540	0.01	2.83	0.35	34.99

## 2.4 결론

본 연구에서는 순수한 물에서 형광성과 응집구조를 가지는 양친매성 사이아노스틸벤  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$  분자를 개발하였다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 은 AIEE 특징으로 응집체를 형성한 뒤에도 형광성을 가지고 있는 것을 확인하였으나 비교적 약한 응집체를 형성하여 강한 형광성을 나타내지를 못하였다. 수용액상에서는 응집체 형성으로 다양한 크기의 나노입자를 형성하고 응집체 노란색 형광을 나타낸다 ( $\Phi_F = 0.02$ ,  $\lambda_{em} = 560\text{nm}$ ). CB[7]을 투입하면  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 와 1:1의 비율로 결합하며 피리디늄부분을 CB[7]이 감싸는 형태의 초분자 양친매성물질이 된다. 나노입자구조는 사라지고 형광세기가 약 2.5배가량 감소하며 청색전이된 형광으로 전환된다 ( $\Phi_F = 0.01$ ,  $\lambda_{em} = 540\text{nm}$ ). 이는 약한 단량체 발광으로 전환되었다고 해석하였다. 위 연구는 농도소광현상을 극복하면서 분자 단독으로 구조를 가지는 물질을 개발할 수 있었다. 다양한 생체재료응용으로 활용될 수 있는 특징들을 얻었기 때문에 세포 이미징, 약물전달, 약물탐지등의 응용이 가능할 것으로 기대된다.



## 2.5 참고문헌

1. G. Yu, K. Jie, F. Huang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7240.
2. M. N. Stojanovic, P. d. Prada, D. W. Landry *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12547.
3. B. Shi, K. Jie, Y. Zhou, J. Zhou, D. Xia, F. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 80.
4. B.-K. An, J. Gierschner, S. Y. Park, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 544.
5. S. Shin, S. H. Gihm, C. R. Park, S. Kim, S. Y. Park, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3288.
6. P. Xing, H. Chen, M. Ma, X. Xu, A. Hao, Y. Zhao, *Nanoscale* **2016**, *8*, 1892.
7. H.-J. Kim, D. R. Whang, J. Gierschner, S. Y. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, DOI: 10.1002/anie.201609699.
8. B.-K. An, S.-K. Kwon, S.-D. Jung, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14410.
9. Y. You, H. Yang, J. W. Chung, J. H. Kim, Y. Jung, S. Y. Park, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3845.
10. S. D. Choudhury, J. Mohanty, A. C. Bhasikuttan, H. Pal, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 10717.

## Chapter 3. CF<sub>3</sub>기를 도입한 양친매성 사이아노 스틸벤의 구조변환, 형광전환 및 응용

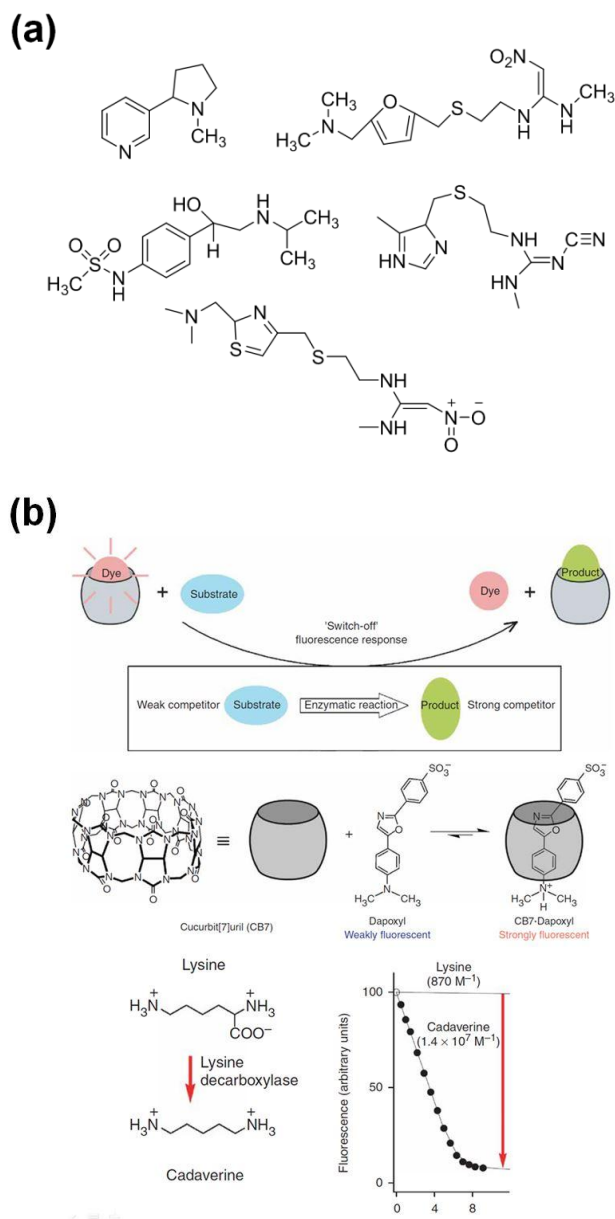
### 3.1 서론

CB 물질 중에서 CB[7]은 지름 5.4 Å의 큰 구멍 크기로 방향족 화합물과 결합할 수 있으며 수용성과 독성이 적어 생체재료로 응용되고 있다. 최근 들어 높은 감도를 가질 수 있는 형광물질과 결합한 연구가 활발히 이루어지고 있다. CB[7]이 형광분자를 감싸면 형광성이 증가하는 특징으로 형광이 꺼지는 센서, 효소 활성 확인방법이 보고되었다.<sup>1, 2, 3</sup> (Figure 3.1) 형광에 꺼지는 센서로 응용될 수 있는 원리는 다음과 같다. 형광물질이 CB[7]과 복합체를 형성하면서 형광이 증진되어 있는 상태로 존재하다가 CB[7]과 더 결합을 잘하는 목표물질이 들어오면 CB[7]과 형광물질 복합체는 분리된다. CB[7]에 의해 증진된 형광특징을 가졌다가 CB[7]과의 복합체가 사라지면서 형광이 감소하여 센서로 응용할 수 있는 것이다. 마찬가지로 효소의 활성을 알아보는 방법은 위 전략을 이용하여 효소가 작용하기 전 물질과 작용한 후의 물질이 CB[7]과의 결합상수가 달라지면서 CB[7]과 형광물질의 복합체 형성을 조절하여 형광세기가 변화를 일으켜 효소의 활성을 파악할 수 있는 것이다. 이러한 형광이 꺼지는 센서로 응용가능한 원리는 CB[7]이 형광을 증진시키는 것이다. 이러한 특징이 나타나는 이유는

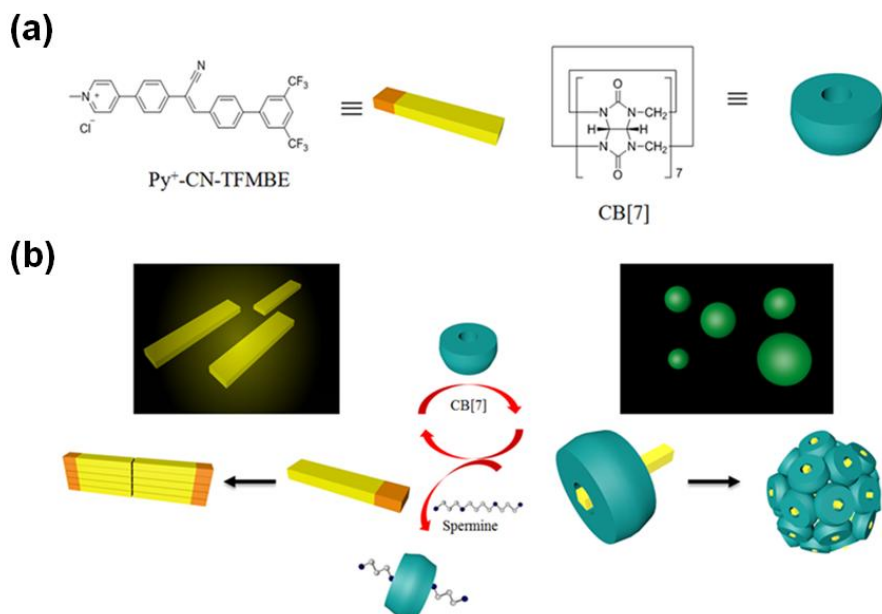
크게 3가지로 해석할 수 있다.<sup>4</sup> 첫 번째는 구멍 내부 환경의 극성이 낮다. 두 번째는 CB[7]이 감싸면서 분자내 회전, 진동을 막아 비발광성 복사경로를 줄인다. 세 번째는 응집체사이 농도소광현상을 막아준다. CB[7]에 의한 형광증진현상을 활용하여 CB[7]과 경쟁적으로 결합하는 물질이 추가되면, CB[7]과 결합한 형광분자가 나오게 되면서 형광이 꺼지는 센서가 된다. 하지만, 형광이 꺼지는 센서로만 보고가 되었다는 한계점을 가지고 있다. 형광이 켜지는 센서를 활용하기 위해서는 CB[7]으로 형광성이 감소하는 물질을 얻어야 한다. 하지만 순수한 물에서 높은 형광차이가 나타나면서 CB[7]에 의해 형광이 감소하는 물질은 보고되지 못했다.<sup>5,6</sup>

이러한 목적으로 **Chapter 2**에서 형광 감소를 보이는 물질의 원리는 파악하였으나 그 형광조절 비율은 크지 않았다. 따라서 수용액상에서 뚜렷한 응집구조 변화와 높은형광차이를 동시에 가지는 물질을 얻기 위해서는 새로운 사이아노스틸벤 디자인이 필요하다. 사이아노스틸벤 분자에 새로운 기능을 도입했던 연구 중에 트리플루오로메틸기 ( $-CF_3$ )를 도입한 물질은 나노와이어형태로 자라는 특징을 가진다.<sup>7</sup> 특히 자기조립능력이 좋아져 젤 형성, 결정 형성 등에 쉽다.<sup>8, 9</sup>  $-CF_3$ 기를 양친매성 사이아노스틸벤분자에 도입한다면 뚜렷한 응집구조변화를 나타낼 수 있을 것이라 예상된다. 그뿐만이 아니라 안정한 구조형성으로 높은 형광성이 나타날 것으로 기대된다. 또한, 친수성부분이 전자가 부족하고 소수성부분도 부족하게 되어 ICT 가능성을 막을 수 있다. 따라서 본 연구에서 디자인한 분자는 사이아노스틸벤을 중심분자로 활용하고 소수성부분에  $-CF_3$ 기를 도입하였다.

본 연구에서는  $-\text{CF}_3$ 기가 도입된 분자의 특성을 평가하여 **Chapter 2**에서 합성한 분자와 비교하고자 한다. 또한, **Scheme 3.1**과 같이 수용액상에서의 특성과 CB[7] 도입에 따른 특성변화가 나타나도록 물질을 디자인 하였다. 물질 단독으로는 안정적인 응집구조와 높은 형광을 가지고 CB[7]과의 결합을 통해 구조전환과 높은 형광차이가 나타나기를 기대한다. 또한 가역적인 host-guest 상호작용으로 경쟁적으로 결합하는 물질을 이용하여 형광이 켜지는 CB[7] 기반 센서를 최초로 보고할 수 있을 것이다.



**Figure 3.1** (a) 형광이 꺼지는 센서의 다양한 목표물질.<sup>1</sup> (b) 효소활성확인 방법 모식도.<sup>2</sup>



**Scheme 3.1** (a) Py<sup>+</sup>-CN(L)-TFMBE와 CB[7]의 구조와 모델. (b) Py<sup>+</sup>-CN(L)-TFMBE와 CB[7] 투입에 따른 구조변화 형광변화 모식도.

## 3.2 실험

### 3.2.1 일반적인 방법

합성에 사용한 시약은 Sigma-Aldrich, 세진시아이, Alfa Aesar 등의 업체를 통해 구매하고 별도의 정제 없이 사용하였다. CB[7]은 Sigma-Aldrich와 Strem Chemicals에서 구매하였고 CB[7]은 오븐에 하루 이상 건조한 다음 사용하였다. 반응에 사용한 초자와 교반자석은 충분한 세척과 건조를 시킨 후 사용하였으며 반응진행상황은 실리카겔을 고정상으로 하는 TLC을 통해 확인하였다. TLC에서 이동하는 이동상의 위치는 UV램프의 254nm, 365nm 파장의 빛을 이용하여 확인했다. 모든 수용액을 만들 때는 각 농도에 맞는 마이크로피펫을 사용하였으며 유리병에서 충분한 소니케이션과 열을 가해준 뒤 상온으로 식혀 사용하였다.

### 3.2.2 합성

최종물질인  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 의 합성은 **Scheme 3.2**의 과정으로 합성하였다.

**3',5'-bis(trifluoromethyl)-[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyde (7)의 합성:** 4-formylphenylboronic acid (1.5g, 10mmol)을 2M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (40mL)에 녹이고 1,3-bis(trifluoromethyl)-5-bromobenzene (2.4g, 8.3mmol)은 toluene (90mL)에 녹인 뒤 ethanol (15mL)을 추가하여 두 용액을 섞고 80°C에서 교반시킨다. 20분정도 교반을 시킨 뒤에

tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.96g, 0.83mmol)을 넣고 24시간 반응을 진행시킨다. 반응 용액을 상온으로 식힌 다음 물 (200mL)과 DCM (200mL)을 통해 3회 추출한다. 추출된 용액을 MgSO<sub>4</sub>을 넣어 필터를 진행하고 여과된 용액의 용매를 날린다. 남은 물질을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 DCM:n-hexane = 1:1로 정제하여 하얀색의 파우더 화합물 (7)을 얻었다. (1.9g, 수득률: 72%). <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]:10.01(s, 1H), 8.03(m, 4H), 7.93(s, 1H), 7.79(d, 2H).

**(Z)-3-(3',5'-bis(trifluoromethyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-(4-(pyridin-4-yl)phenyl)acrylonitrile (8)의 합성:** 화합물 1 (1.16g, 5.97mmol)과 화합물 7 (1.9g, 5.97mmol)을 *tert*-부틸알코올 (*tert*-butyl alcohol, 60mL)와 THF (15mL)에 녹인 후 50°C에서 교반시킨다. 그리고 TBAH (1M methanol 용액) (0.8mL)을 천천히 투입시킨다. 50°C에서 교반시키면서 2시간 동안 Knoevenagel condensation 반응을 시킨 뒤, 과량의 methanol을 반응기에 넣어주어 침전을 잡고 반응을 중단시킨다. 상온으로 온도를 낮춘 뒤 침전물은 멤브레인필터를 이용하여 수집하고 THF을 이동상으로 하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제하였다. 정제된 물질은 THF와 methanol에서 재침전을 잡아 청록색의 파우더 화합물 (8)을 얻었다. (1g, 수득률:34%). <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]:8.72(d, 2H), 8.07(s, 4H), 7.91(s, 1H), 7.86(d, 2H), 7.77(d, 4H.), 7.68(s, 1H), 7.55(d, 2H).

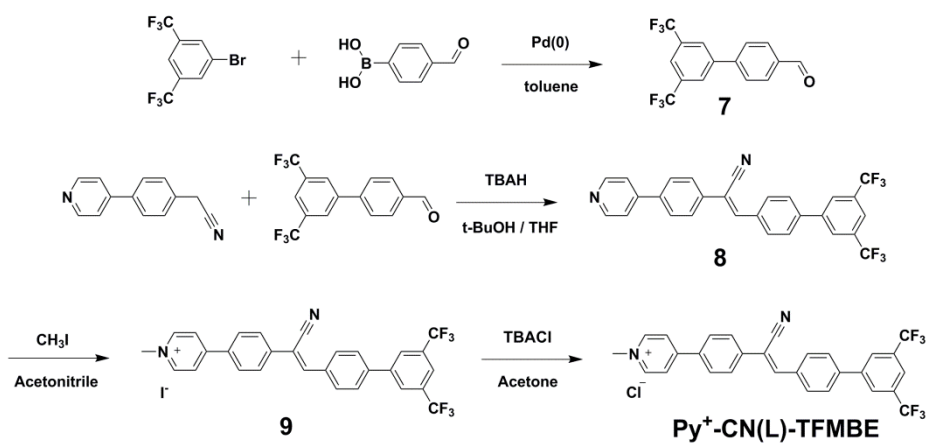
**(Z)-4-(4-(2-(3',5'-bis(trifluoromethyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-1-**



**cyanovinyl)phenyl)-1-methylpyridin-1-ium iodide (9)의 합성:** 화합물 8 (1g, 2.02mmol)을 acetonitrile (130mL) 85°C에 녹이고 교반시킨다. 그리고 iodomethane (2.89g, 22.2mmol)을 위 녹인 용액에 추가한다. 반응은 교반을 시키며 85°C에서 24시간 진행시켰다. 그리고 반응물을 냉동고에 넣어 온도를 낮추어 노란색 고체 화합물 (9)을 얻었다. (1.25g, 수득률:97%). <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, DMSO) δ[ppm]: 9.05(d, 2H), 8.59(d, 2H), 8.46(s, 2H), 8.38(s, 1H), 8.27(d, 2H), 8.17(q, 4H), 8.16(s, 1H), 8.08(d, 2H), 4.35(s, 3H).

**(Z)-4-(4-(2-(3',5'-bis(trifluoromethyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-1-**

**cyanovinyl)phenyl)-1-methylpyridin-1-ium chloride (Py<sup>+</sup>-CN(L)-TFMBE)의 합성:** 화합물 9 (1.25g, 1.96mmol)을 acetone (700mL)와 methanol(20mL)에 녹인 뒤 과량의 TBACl (6g, 21.6mmol) 을 추가하여 24시간 상온에서 교반시킨다. 혼합물의 용액을 날려 노란색 파우더를 얻은 뒤 ethanol과 n-hexane을 통해 재침전을 진행하고 acetone과 methanol에서 재결정을 진행하여 노란색 고체 화합물 (Py<sup>+</sup>-CN(L)-TFMBE)을 얻었다. (0.91g, 수득률:85%) <sup>1</sup>H NMR(500 MHz, DMSO) δ[ppm]: 9.05(d, 2H), 8.59(d, 2H), 8.46(s, 2H), 8.38(s, 1H), 8.27(d, 2H), 8.17(q, 4H), 8.16(s, 1H), 8.08(d, 2H), 4.35(s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, DMSO) δ[ppm]: 153.0, 145.7, 143.8, 141.5, 139.1, 137.0, 134.0, 131.3, 131.0, 131.2, 128.9, 128.1, 127.6, 127.0, 124.1, 117.6, 109.8, 47.2. Anal. Calcd for C<sub>29</sub>H<sub>19</sub>ClF<sub>6</sub>N<sub>2</sub>: C, 63.92%; H, 3.51%; N, 5.14%, Found: C, 63.51%; H, 3.62%; N, 5.01%. m/z (FAB, positive) Calcd for C<sub>29</sub>H<sub>19</sub>ClF<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, 544.1; Found, 544.1141.



**Scheme 3.2** Py<sup>+</sup>-CN(L)-TFMBE의 합성 과정.

### 3.2.3 물질 특성 평가

합성과정에서 사용한 실리카겔 크로마토그래피는 실리카겔 60G (입자 크기: 0.015 ~ 0.040 mm)을 고정상으로 사용하였다. 모든 반응의 물질들은 Bruker, Avance-300 (300 MHz)의  $^1\text{H}$  NMR을 통해 확인하였다. 최종물질은 Bruker, Avance-500 (500 MHz)의  $^1\text{H}$  NMR,  $^{12}\text{C}$  NMR을 통해 확인하였으며, 원소분석은 원소 분석기 Flash1112를 사용하였으며 질량분석은 기체 크로마토그래피 질량분석기 JEOL, JMS-600W를 통해 최종 확인하였다. 복합체 형성확인에는 matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometer (MALDI-TOF)을 통해 분석하였다. MALDI-TOF는 MALDI TOF-TOF 5800 System을 사용하였다.

분광학적 특성평가는 다음과 같다. 흡광 스펙트럼은 Shimadzu, UV-1650 PC spectrometer를 이용하여 250nm에서 700nm까지 측정하였다. 발광 스펙트럼은 Varian, Cary Eclipse 형광분광광도계와 Photo Technology International, Felix32 QM-40 형광분광광도계를 사용하였다. PLQY는 Photo Technology International, Felix32 QM-40 형광분광광도계와 적분구 Lasphere Co., 600 diameter를 이용하여 절대값으로 측정하였다. 시분해형광분광기 (time-correlated single photon counting, TCSPC) 실험은 FluoTime200 spectrometer (PicoQuant), PicoHarp300 TCSPC board (PicoQuant), PMA182 photomultiplier (PicoQuant)을 사용했다. 여기빔은 377nm의 laser를 사용하였다. 자료분석은 PicoQuant Fluofit 소프트웨어를 사용하였다.

구조 특성평가는 다음과 같다. 고해상도 분자구조 이미지는 transmission electron microscopy (TEM)과 scanning electron microscopy

(SEM) 을 활용하여 진행하였다. TEM은 물질 수용액을 만들어 탄소 구리 그리드에 drop casting하여 샘플을 준비하여 JEM-2100F (Analytical TEM)을 사용하였다. SEM은 물질 수용액을 drop casting한 뒤 Pt 코팅하여 MERLIN Compact (Fe-SEM)을 사용하였다. 파우더의 분자구조는 X-ray diffraction (XRD)을 통해 분석하였고 D8 Advance을 사용했다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$   $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$  수용액상에서의 분자구조는 small-angle X-ray scattering (SAXS)을 통해 분석하였고 사용하고 TVXA-ENIF1을 사용했다. 수용액상에서의 입자크기는 Dynamic light scattering(DLS)을 통해 분석하였고 DLS-7000을 사용했다. 수용액상에서의 구조와 형광성확인은 confocal laser scanning microscope (CLSM)을 통해 분석하였고 Carl Zeiss LSM 710을 사용했다. 여기빔은 405nm 레이저를 사용하였고 형광필터를 바꾸면서 이미지를 획득하였다.

### 3.2.4 계산

$$[G]_{\text{eq}} = (K[G]_0 - K[H]_0 - 1 + \sqrt{(K[G]_0 + K[H]_0 + 1)^2 - 4K^2[G]_0[H]_0})/2K \quad (3.1)$$

$$\Delta I = \left(1 - \frac{[H]_{\text{eq}}}{[H]_0}\right)(I_{\text{H-G}} - I_{\text{G}}) \quad (3.2)$$

$\Delta I$ 는 형광변화,  $I_{\text{H-G}}$ 는  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 에 과량의 CB[7]을 넣어 모두 복합체를 형성했을 때 형광이다.  $I_{\text{G}}$ 는 CB[7] 없이 guest 단독의 형광이다.  $[G]_0 = [\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}]_0 = 2.5\mu\text{M}$  이고  $[H]_0 = [\text{CB7}]_0 = 2.5\mu\text{M}$ 을 가지고  $K$ 는  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 과 CB[7]의 결합상수이다. 수식 (3.1)과 (3.2)을 연립하여 수식을 세운 뒤 nonlinear least-squares

curve-fitting 방법을 통해 MATLAB 프로그램을 이용하여 결합상수 (K)를 측정하였다.<sup>5</sup>

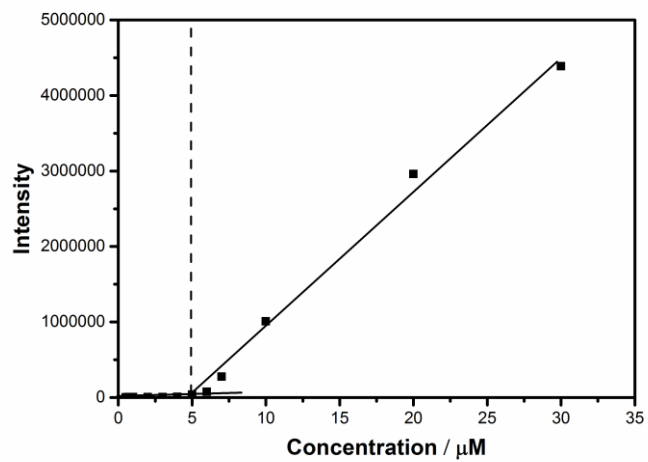
Density functional theory (DFT) 계산은 (basis set: B3LYP 6-31G d, p) 인풋파일을 생성하기전 semi-empirical을 통해 비교적 안정한 구조를 찾아 mol2파일을 만든 후, Gaussian 09 package을 통해 이루어졌다.

### 3.3 결과 및 논의

#### 3.3.1 물질 특성

물질단독 광학적 특성을 알아보기 위해  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 의 PLQY를 측정하였다. 디자인한 특성대로 파우더상태에서 0.62의 높은 PLQY를 나타냈으며 좋은 용매인 ethanol을 사용한 용액에서 PLQY는 0.01을 나타냈다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 에서 파우더상태에서 PLQY 0.03을 가지는 것 보다  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 에서 형광성이 급증 한 이유는  $-\text{CF}_3$ 기가 도입되면서 친수성, 소수성 부분 모두 전자가 부족하여 ICT에 의한 형광 감소가 일어날 가능성을 제거했기 때문이라 해석할 수 있다. 또한,  $-\text{CF}_3$ 기가 수소결합의 가능성을 높여주고 더 강한 응집체를 형성한다고 알려져 강한 상호작용으로 비발광성 복사과정을 막아 형광성이 증가한다고 해석하였다. 따라서 파우더 상태에서  $-\text{CH}_3$ 기를 도입한 물질보다 형광이 높아졌다고 해석할 수 있다. 추가로 확인할 수 있는 것은 파우더상태에서 형광이 ethanol 용액에서보다 굉장히 높다. 이는 사이아노스틸벤의 AIEE 특징이 나타났다고 해석할 수 있다.

**Figure 3.2**은  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$  농도가 증가함에 따른 형광세기를 나타냈다. 농도가 증가하게 되면  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$  응집체를 형성하게 되고 응집체를 형성할 때 형광이 증진되는 AIEE 특징을 이용하여 CAC을 구할 수 있다. 위 방법을 통하여 순수한 물에서 측정된 CAC는  $5.0 \times 10^{-6}\text{M}$  이다.



**Figure 3.2**  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$  수용액 농도증가에 따른 형광세기의 변화.

### 3.3.2 복합체 형성

Py<sup>+</sup>-CN(L)-TFMBE는 수용액상에서 CB[7]과 CB[7]:Py<sup>+</sup>-CN(L)-TFMBE = 1:1의 몰비로 복합체가 형성되고 1-메틸 피리디늄에 CB[7]이 감싼 형태가 된다. Job plot, MALDI-TOF, NMR등 다양한 방법을 통하여 확인하였다.

**Figure 3.3 (a)**는 Py<sup>+</sup>-CN(L)-TFMBE이 전체농도  $1.0 \times 10^{-5}$ M 수용액에 CB[7]의 당량을 높이면서 흡광도를 측정하여 상대흡광도를 나타냈다. Py<sup>+</sup>-CN(L)-TFMBE과 CB[7]이 1:1의 몰비를 가질 때 최대 흡광도를 가진다. 따라서 CB[7]:Py<sup>+</sup>-CN(L)-TFMBE = 1:1의 몰비로 결합함을 확인할 수 있다. **Figure 3.3 (b)**는 Py<sup>+</sup>-CN(L)-TFMBE 수용액에 CB[7]을 과량으로 넣은 뒤 MALDI-TOF를 측정하였다. 1185.4064에 해당되는 피크는 [CB[7] + Na]<sup>+</sup>에 해당되는 피크이고 1673.4774는 [Py<sup>+</sup>-CN(L)-TFMBE/CB[7]]<sup>+</sup>에 해당하는 피크이다. 그 외에 나타난 피크들은 확인되지 않은 피크였으며 CB[7]이 추가로 붙은 피크는 확인되지 않았다. 따라서 CB[7]:Py<sup>+</sup>-CN(L)-TFMBE = 1:1의 몰비로 결합함을 확인할 수 있다. Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE와는 다르게 CB[7]:Py<sup>+</sup>-CN(L)-TFMBE = 2:1의 피크가 나타나지 않았다. 이는 -CF<sub>3</sub>기가 소수성부분을 크게 하면서 CB[7]이 감싸는 것을 막았다고 해석할 수 있다.

Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE와 마찬가지로 D<sub>2</sub>O에서 Py<sup>+</sup>-CN(L)-TFMBE의 용해도가 NMR을 찍기에 충분하지 않아 친수성 부분을 따로 떼어낸 화합물 **6**을 통해 NMR을 측정할 수 있었으며, 측정한 결과가 1:1 몰비 결합함을 확인할 수 있다. 반면, 소수성부분을 분리한 물질은 CB[7]을 과량을 넣어주어도 D<sub>2</sub>O에서 NMR 피크가 나타나지

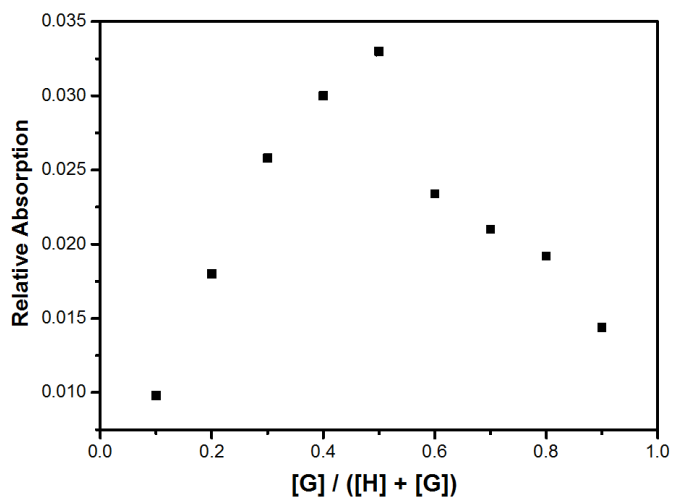


못하였다.

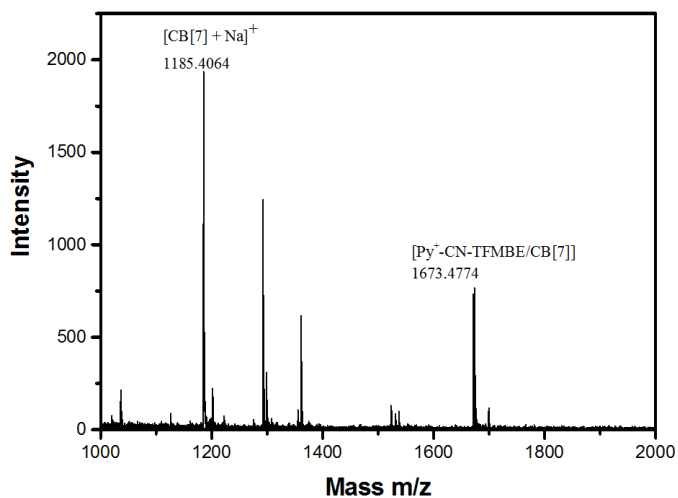
**Figure 3.4**는 복합체 형성에 따른 형광변화를 나타내어  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 와  $\text{CB[7]}$ 의 결합세기를 측정하였다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 와  $\text{CB[7]}$ 이 1:1 몰비 복합체를 형성한다고 가정하였을 때 나타낸 식을 이용하여 nonlinear least-squares curve-fitting 방법을 사용하여 피팅한 결과  $K = 1.25 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ 로 측정되었으며  $R^2$ 값이 0.99이상을 가져 적합한 피팅을 얻었다. 이 결합상수는 기존에 알려진 피리디늄과  $\text{CB[7]}$ 의 결합상수와 유사한 수치를 얻었다는 것을 확인하였다.

위 방법들을 통하여  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 와  $\text{CB[7]}$ 은 1:1 몰 비율로 복합체형성을 알 수 있었으며 1-메틸 피리디늄을  $\text{CB[7]}$ 이 감싼 형태로 초분자 양친매성물질이 유도되는 것을 확인하였다.

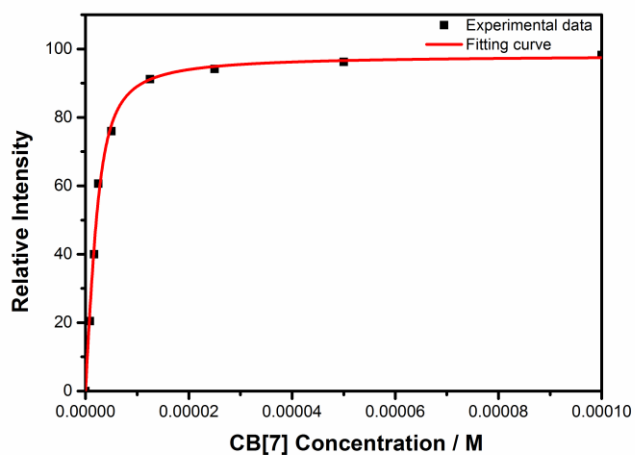
(a)



(b)



**Figure 3.3**  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$  수용액에 (a)  $\text{CB[7]}$  투입에 따른 상대적인 흡광도의 Job plot. (b)  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE/CB[7]}$  복합체의 MALDI-TOF.



**Figure 3.4** CB[7]의 농도증가에 따른 상대형광세기 피팅.

### 3.3.3 구조 변환

**Figure 3.5**은  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 과  $\text{CB}[7]$  복합체  $5.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액을 CLSM으로 관찰한 이미지이다. CAC이상의 농도에서  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$  단독으로 응집체를 형성하고 있다. 또한 응집된 상태에서 발광성이 좋기 때문에 응집체상태의 형광을 수용액상에서 관찰할 수 있고 선형막대 형태를 이루고 있는 것을 확인하였다. 이는  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 가 나노입자구조를 형성하는 것과 다른 결과를 나타낸다. 기존 사이아노스틸벤  $-\text{CF}_3$ 기가 도입된 연구에서 나노선 형태의 구조를 나타낸 결과와 상응된다. 위와 같은 막대모양이 형성될 수 있는 원리는  $-\text{CF}_3$ 기가 수소결합 가능성을 높이고 소수성부분의 상호작용이 강해지면서 강한 응집체를 형성할 수 있었다고 해석할 수 있었다. 또한  $-\text{CF}_3$ 기가 응집체를 형성시 분자간의 거리를 늘려 양이온 반발력을 줄여줬다고 해석하였다. 반면,  $\text{CB}[7]$  복합체는 형광성이 나빠져 밝기를 높이고 필터를 바꾸어 CLSM 이미지를 획득했다. 선형막대 응집구조는 모두 사라지고 형광의 신호가 점형태로 바뀌어 나타나는 것을 볼 수가 있다.  $\text{CB}[7]$  투입에 따라 수용액 상에서 구조가 선형막대의 형태가 사라진 것을 형광으로 확인하였다.

**Figure 3.6**은  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 과  $\text{CB}[7]$  복합체의 미세구조를 TEM으로 관찰한 결과이다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 은 CLSM 데이터와 유사한 선형막대 형태를 나타냈으며 크기가 비교적 다양하게 존재한다. 반면,  $\text{CB}[7]$  복합체는 원형형태의 미세구조를 형성함을 알 수 있었다. 원형구조를 형성 할 수 있는 구동력은  $-\text{CF}_3$ 기가 도입된 소수성분자들이 더 강하게 응집체를 형성할 수 있기 때문이라고

해석하였다. TEM의 고해상도 이미지 데이터는 CLSM 데이터와 대응되는 것 또한 확인할 수 있다.

**Figure 3.7**은  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 과 CB[7] 복합체의  $5.0 \times 10^{-5}\text{M}$  농도 수용액상 입자크기를 DLS을 통해 확인한 결과이다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 은 상대적으로 큰 입자를 형성하고 300nm ~ 600nm 크기의 분포가 넓은 것을 확인하였다. 이는 TEM에서 확인한 미세구조와 대응된다. 그 외의 크기가 큰 입자는 CLSM에서 확인할 수 있다고 해석하였다. 위와 같이 입자가 커질 수 있는 것은 사이아노스틸벤 분자의 자기조립능력이 강해 입자가 성장할 수 있다고 해석하였다. 반면, CB[7] 복합체는 10 ~ 15nm 크기의 입자구조를 가진다. 이는 TEM 데이터상에서의 크기보다 크게 측정되었지만 일반적으로 DLS로 측정된 크기는 기존 크기보다 더 크게 측정되는 경향이 있으므로 TEM 데이터와 일치함을 확인하였다.<sup>10</sup>

**Figure 3.8**은  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 의 실제 분자배열을 알아보기 위한 XRD, SAXS의 실험을 나타내었다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 은 파우더상에서 XRD 측정결과  $\pi-\pi$  적층에 해당되는 3.5Å을 가지고 있음을 통해  $\pi-\pi$  적층을 한다는 것을 확인 하였다. 그리고 수용액상에서 분자배열을 알아보기 위해 우선적으로 **Figure 3.9**에  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 의 에너지 최적화 분자구조를 나타내었다. DFT계산 결과 분자 하나는 20.8Å의 길이를 가진다.  $5.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액상 SAXS에서 나타난 반복단위는 3.99nm를 나타내는데 이는 분자길이의 약 2배에 해당되는 구조를 가지기 때문에 이중층 구조를 수용액상에서 형성함을 알 수 있다.<sup>11</sup> 따라서  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$  응집구조는  $\pi-\pi$  적층을 하면서 리본형태의 구조를

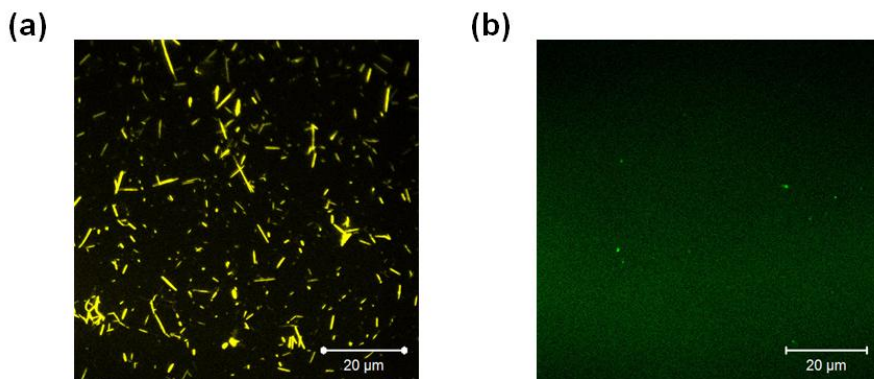
형성함을 알 수 있다. 반면, CB[7] 복합체는 수용액상에서 SAXS가 나오지 않은 것을 통해 비정질특성을 가진다고 해석하였다.

**Figure 3.10**은  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 의 시간에 따른 흡광 스펙트럼이다. 리본형태의 구조들이 수용액상에서 안정적으로 분산되어 있는지를 확인하였다. 시간에 따라 어느 정도로 감소하지만 흡광도가 유지되는 것을 통해 안정적으로 분산되어있다고 해석하였다. 이는 친수성 부분이 외부로 노출된 이중층구조로 존재하기 때문에 안정적으로 분산될 수 있다.

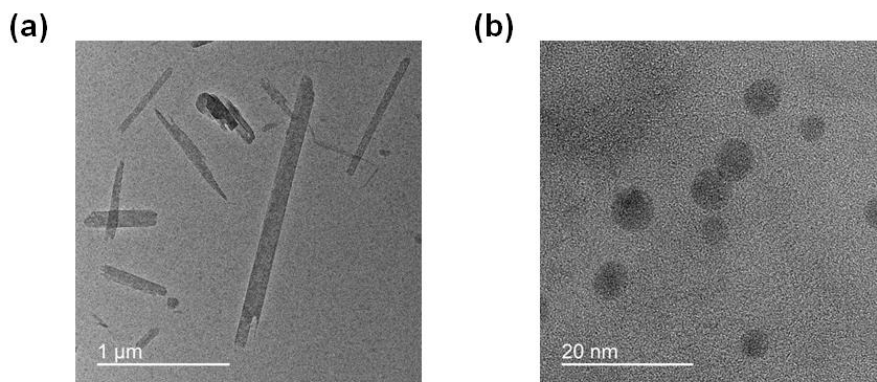
CB[7] 복합체는  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 의 친수성부분인 피리디늄을 CB[7]이 감싸게 되면서 단위체가 선형형태 분자에서 원뿔형태 복합체로 바뀌게 된다. 이에 따라 분자의 곡률이 증가하게 되면서 리본구조에서 원형구조로 변환되었다. 또한, CB[7]복합체는 부피가 큰 CB[7]이 강한 응집체를 형성하는  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$  분자들에 입체장애로 작용하여 강한 응집체 형성을 방해하여 비정질형태가 된다고 해석할 수 있다.<sup>12</sup> 이러한 해석은  $V/(\mathbf{a}_0 \times \mathbf{l})$ 로 정의되는 채움변수 (packing parameter,  $p$ )을 통하여 해석한 결과와 일치한다.<sup>13</sup>  $V$ 는 소수성부분의 부피,  $\mathbf{l}$ 은 소수성부분의 길이 그리고  $\mathbf{a}_0$ 는 친수성부분의 단면적을 각각 의미한다. 채움변수의 크기에 따라 다양한 구조를 나타낸다. ( $p < 1/3$  : 원형구조,  $1/2 < p < 1/3$  : 원통구조,  $1/2 < p$  : 이중막구조) **Scheme 3.3**과 같이 기존  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 은 상대적으로 작은  $\mathbf{a}_0$  값을 가지지만 부피가 큰 CB[7]이 1-메틸 피리디늄을 감싸면서  $\mathbf{a}_0$  값이 급격하게 커지게 된다. 따라서 채움변수는 급감하게 되고 원형구조가 유도된다.

위 내용들을 종합하면,  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 은  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 의

나노입자구조와 다르게 수용액상에서 막대모양을 가진다. 막대모양의 분자배열은 이중막구조형태로서 리본구조를 형성함을 알 수 있다. 반면, CB[7]을 도입하면 강한 응집의 입체장애로 작용하여 비정질 원형형태 구조로 변환된 것을 확인할 수 있다.

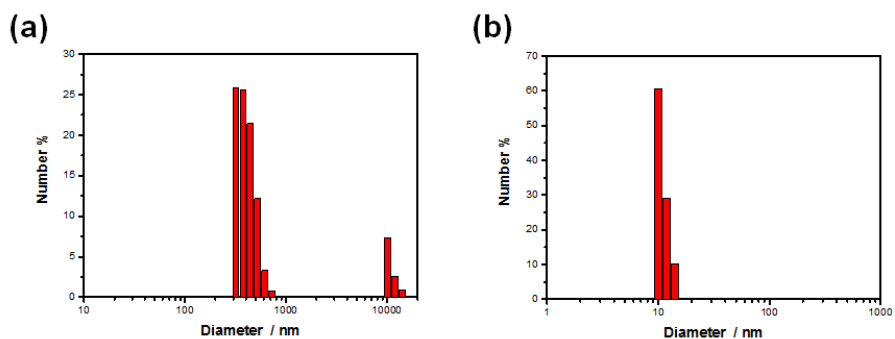


**Figure 3.5** (a)  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE } 5.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액, (b)  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE/CB[7] } 5.0 \times 10^{-5}\text{M}$  복합체 수용액의 형광필터와 밝기를 각기 다르게 조절한 CLSM 이미지.

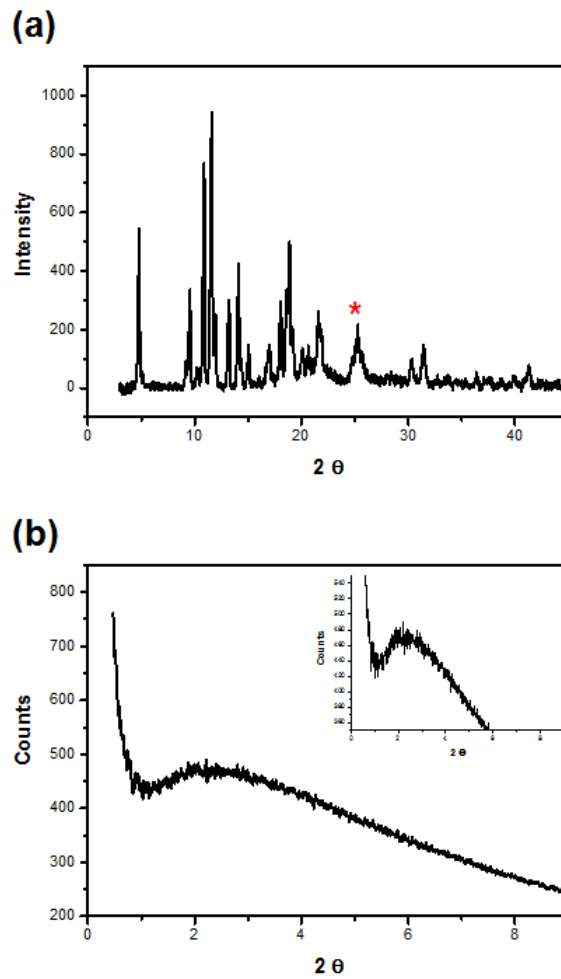


**Figure 3.6** (a)  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ , (b)  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE/CB[7]}$  복합체 용액을 샘플링하여 얻은 TEM 이미지.

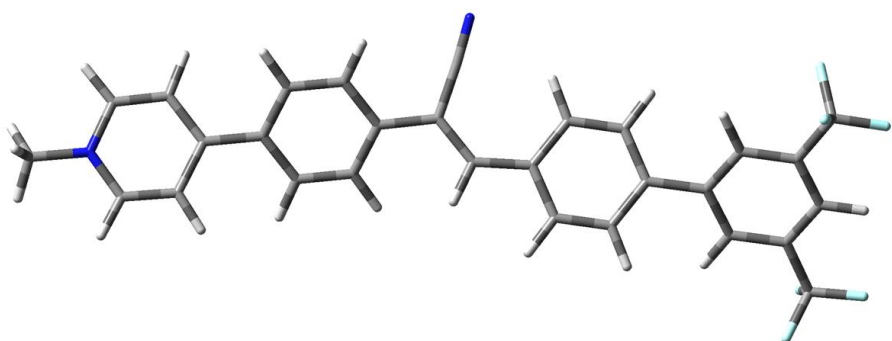




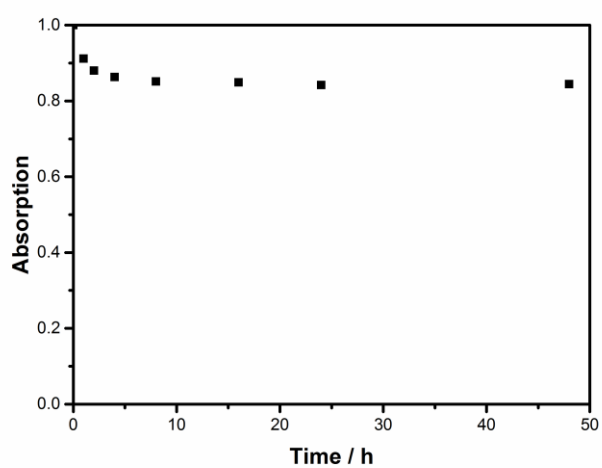
**Figure 3.7** (a)  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$   $5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$  수용액, (b)  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE/CB[7]}$  복합체  $5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$  수용액의 DLS 크기분포도.



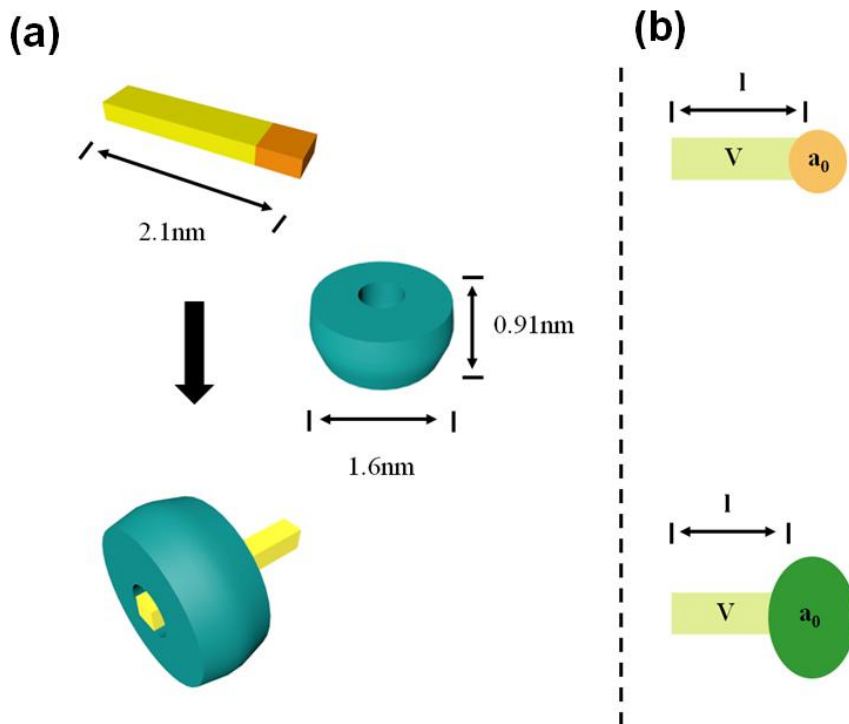
**Figure 3.8** (a)  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$  파우더의 XRD. (b)  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$  수용액상에서 SAXS 데이터. 작은 그래프는 SAXS 데이터를 확대.



**Figure 3.9** Py<sup>+</sup>-CN(L)-TFMBE의 에너지 최적화 분자구조.



**Figure 3.10** Py<sup>+</sup>-CN(L)-TFMBE  $5.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액의 시간에 따른 355nm 파장흡수.



**Scheme 3.3** (a) 복합체 형성과정을 모식화한 그림. (b) 복합체 형성에 의한 채움변수에 해당하는  $V, l, a_0$  값의 변화를 모식화한 그림.

### 3.3.4 형광전환

분자의 배열이 바뀌면서 응집구조변환이 일어남과 동시에 형광전환이 나타난다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$  수용액에 CB[7]을 추가하면서 나타나는 광학적 특징변화를 다양한 방법을 통해 확인 및 해석하였다.

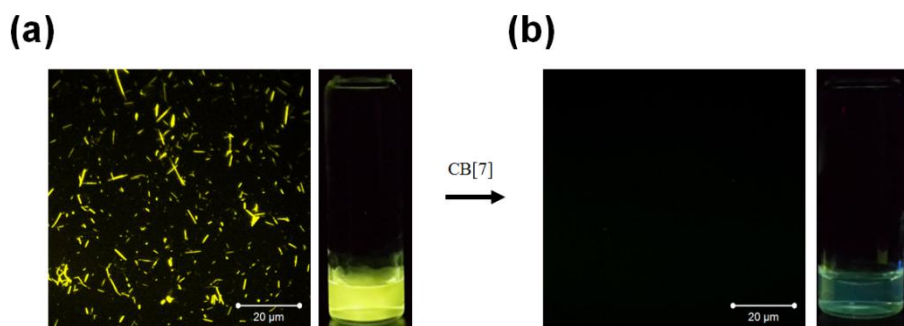
**Figure 3.11**은  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 과 CB[7] 복합체의 CLSM 이미지와 유리병에서 형광이미지이다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 이 단독으로 존재할 때는 강한 형광을 가지게 되어 형광현미경상에서 응집구조를 관찰 할 수 있다. 또한 눈으로 볼 때 수용액에서의 강한 형광을 확인할 수 있다. 반면 CB[7] 복합체는 형광성이 급격히 감소하여  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 의 CLSM 이미지를 얻은 밝기를 유지했을 때 구조를 관찰 할 수 없었다. 또한 형광이 급감하고 초록색형광으로 전환된 것을 맨눈으로 확인할 수 있다.

**Figure 3.12**은  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$   $5.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액에 CB[7]투입에 따른 흡광 스펙트럼과 형광 스펙트럼의 변화를 나타냈다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$  수용액은 리본구조형성으로 흡광 스펙트럼에서 비교적 넓은 흡수 스펙트럼을 가지고 있다. 또한 강한 응집체를 형성하여 0.42의 PLQY를 가지는 강한 노란색 (540nm)형광을 나타낸다. 강한 형광을 나타낼 수 있는 이유는  $-\text{CF}_3$ 기가 소수성부분의 전자를 당겨 ICT 가능성을 막고 수소결합 가능성을 높여 더 안정한 구조를 형성하게 도와 비발광성 복사경로를 막아주기 때문이다. 반면, CB[7]을 투입하면서 리본구조가 사라지면서 흡광 스펙트럼 상에서 나타난 넓은 흡수 스펙트럼이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 주목할 만한 점은 일반적으로 CB[7] 복합체가 형광체의 형광을 증진시키는 것과

반대의 경향이 나타났다. 물질 단독으로 가지는 형광에 비해 약 30배 이상 급격하게 감소한 형광세기를 나타냈다. 마찬가지로 PLQY는 0.01로 급격하게 감소하였다. 형광이 급격하게 감소하면서 청색 이동하여 약한 초록색 (490nm) 형광을 나타낸다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 의 540nm 파장보다 청색이동한 파장으로 ICT 가능성이 사라졌다고 해석하였다.

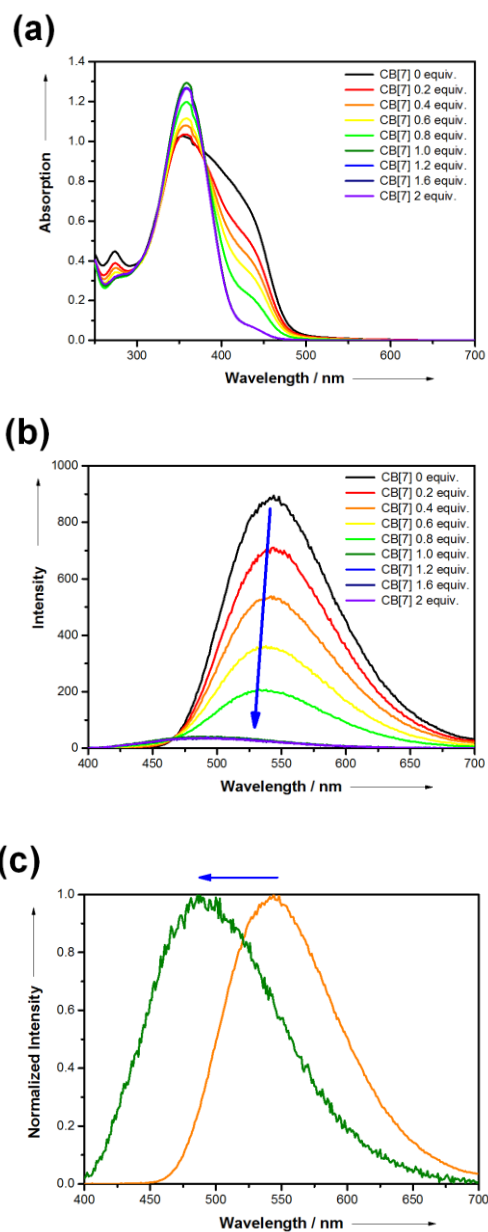
각각의 광학적 특성의 이유를 해석하였다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 의 흡광 스펙트럼은 물질 단독으로 존재할 때 리본구조를 가지기 때문에 넓은 흡수 스펙트럼을 가진다. CB를 넣어주게 되면 넓은 흡수스펙트럼이 사라지게 되는데 이는 리본구조가 사라지는 것과 대응되는 현상이다. 형광 스펙트럼은  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$  단독으로는 나노리본의 단단한 응집체를 형성하고 있어 사이아노스틸벤의 특징인 AIEE 현상으로 강한 응집체 발광을 나타낸다. 하지만, CB[7]이 투입하면 강한 응집체 형성에 입체장애로 작용하여 강하게 응집하지 못하여 약한 단량체 발광 (monomeric emission)을 나타낸다고 해석하였다. 이는 형광이 청색 이동한 것과 대응된다. 또한 CB[7]과 결합하지 못한 소수성부분의 페닐기는 뒤틀려있어 회전과 같은 비발광성 복사과정을 하게 되어 형광이 감소한다고 해석하였다. 이러한 해석을 뒷받침하기 위해 **Figure 3.13**과 같이 형광수명을 측정하였다. CB[7] 복합체가  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$  단독의 형광수명 6.29 ns에서 보다 감소된 3.15 ns 형광수명을 가진다는 것을 통해 응집체 발광에서 단량체 발광으로 전환됐다는 것을 뒷받침 할 수 있다. 또한 CB[7] 투입에 따라 발광성 복사과정이 감소하고 비발광성 복사과정이 증가하는 경향을 나타낸다.

위 내용들을 종합하면  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 은 리본구조를 형성하면서 단단한 응집을 한 상태로 강한 응집체 발광을 나타낸다. **Table 3.1**과 같이 CB[7]의 투입에 따라 다양한 변화가 나타난다. CB[7]을 투입하면 CB[7]이 단단한 응집체 형성의 입체장애로 작용하여 리본구조가 사라지면서 단량체형태가 된다. 이와 동시에 사이아노스틸벤의 약한 단량체형광이 나타나 급격히 형광이 감소한다. 이는 일반적인 CB[7]으로 형광증진되는 특성과 반대의 결과이다.

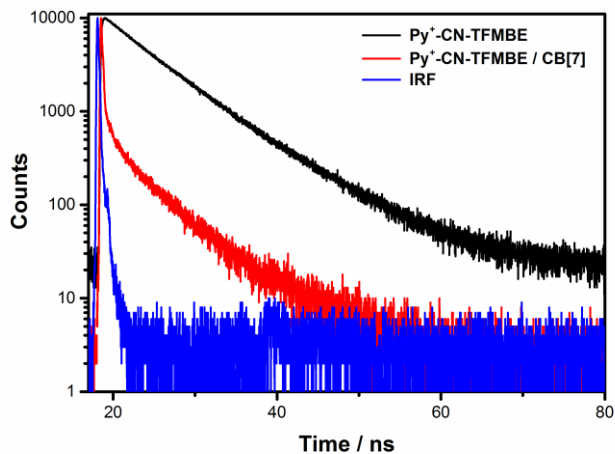


**Figure 3.11** (a)  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$   $5.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액의 CLSM 이미지와 유리병에서의 형광이미지. (b) 밝기를 동일하게 한  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE/CB[7]}$  복합체의 CLSM 이미지와 유리병에서의 형광이미지.





**Figure 3.12**  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 의 CB[7] 농도증가에 따른 (a) 흡광 스펙트럼. (b) 형광 스펙트럼. (c) normalized 형광 스펙트럼,  $\text{Py}^+\text{-CN-L-TFMBE}$  단독 (주황색),  $\text{Py}^+\text{-CN-L-TFMBE}$  과 CB[7] 1당량 (초록색).



**Figure 3.13**  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE/CB[7]}$  복합체  $5.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액에서의 TCSPC 발광붕괴 스펙트럼.

**Table 3.1**  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE/CB[7]}$  복합체 수용액의 광학적 특성.

	$\lambda_{\text{abs}}$	$\lambda_{\text{emi}}$	$\Phi_F$	$\tau_F$	$K_r/10^7$	$K_{nr}/10^7$
	[nm]	[nm]		[ns]	$[\text{S}]^{-1}$	$[\text{S}]^{-1}$
$\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$	355	540	0.42	6.29	6.70	9.20
$\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE/CB[7]}$	355	490	0.01	3.15	0.31	31.44

### 3.3.5 응용

Host-guest 상호작용은 비공유결합으로 이루어져 가역적으로 결합과 분리할 수 있다. CB와 더 잘 결합하는 즉 높은 결합상수를 가지는 목표물질이 투입되면 경쟁적인 결합을 통해 CB은 목표물질과 결합하고 CB 구멍에 있는 guest물질이 분리된다. 위 과정을 통해 형광이 꺼지는 센서, 효소의 활성관찰 등의 응용이 보고됐다.<sup>1, 2, 3</sup> 본 연구에서 사용한  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$  물질은 CB[7] 복합체형성에 따라 형광이 증가하는 물질과 반대되는 경향을 가진다. 순수한 물에서 높은 차이로 형광감소 특성이 나타나 형광이 꺼지는 센서와 새로운 효소 활성관찰의 응용이 가능하다.

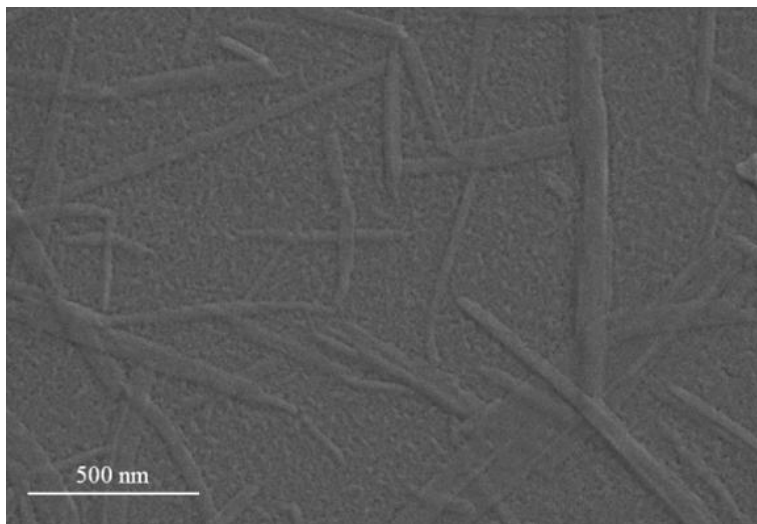
Host-guest 상호작용의 가역적인 결합과 분리를 확인하기 위해 높은 결합상수를 ( $K = 4.23 \times 10^{12} \text{ M}^{-1}$ ) 가지고 약으로도 사용되는 아만타딘 (amantadine, AD)을 투입하였다.<sup>14</sup> **Figure 3.14**는  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE/CB[7]}$  복합체에 AD 1당량을 투입했을 때 나타낸 SEM 이미지다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$  단독으로 형성하는 막대모양이 돌아왔다. 이는 CB[7] 복합체가 사라진 것을 의미하여 가역적인 응집구조변환을 확인하였다. **Figure 3.15**는  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE/CB[7]}$  복합체 AD의 당량에 따른 형광변화를 나타냈다. AD의 당량이 높아질수록 형광의 세기가 증가한다. 1당량이 되었을 때는 대부분의 형광이 돌아왔다. 따라서  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE/CB[7]}$  복합체는 경쟁적인 결합을 통해 가역적으로 결합하는 것을 확인하였다.

위 AD를 통해 형광이 증진되는 특징을 확인하여 형광이 꺼지는 센서로 응용 가능성을 확인하였다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 보다 높은 결합상수를 ( $K = 2.6 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ ) 가지는 스페르민 (spermine)을 감지

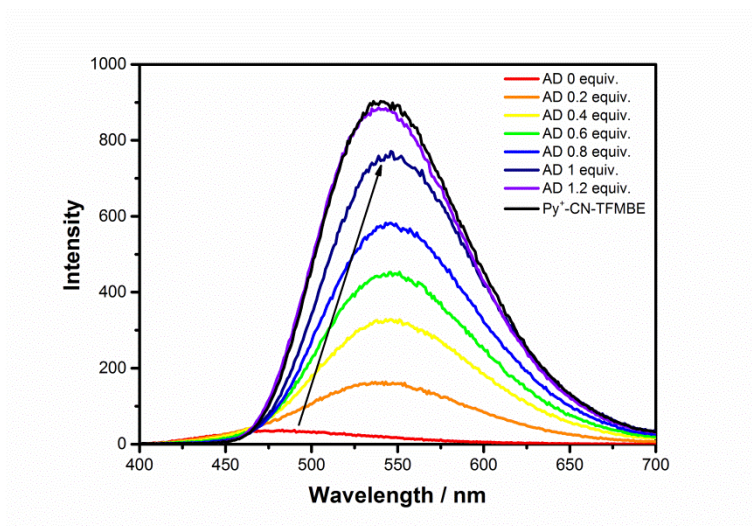
하는 센서를 보고 할 수 있었다.<sup>15</sup> Spermine은 세포성장과 번식에 필수적인 물질이며 암환자의 소변에서는 일반인들의 소변보다 spermine 농도가 높은 것으로 보고되었다.<sup>16</sup> **Figure 3.16**은  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE/CB[7]}$  복합체에 spermine의 당량에 따른 형광변화를 나타냈다. Spermine의 당량이 증가함에 따라서 형광이 증진되고 1당량이 되었을 때 약 80%의 형광이 되돌아 왔다. 이는 spermine이  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$  보다 CB[7]과 결합을 잘하여 spermine/CB[7] 복합체를 형성하여 나타는 형광변화이다. 이를 통해 CB[7] 복합체를 기반으로 한 형광이 켜지는 센서를 최초로 보고할 수 있었다.

효소의 활성을 알아보는 새로운 염료로서도 응용할 수 있다. 효소가 작용하기 전의 기질은 리신 (lysin)으로 CB[7]과 결합상수가 낮아 CB[7]과 잘 결합하지 못한다. Lysin decarboxylase 효소가 작용하면 lysin은 카다베린 (cadaverine)이 되고 CB[7]과의 결합상수가 커진다. 따라서 효소가 작동하면 CB[7]과 결합하지 못한 lysin이 cadaverine이 되면서 CB[7]과 복합체를 형성하는 것이다.<sup>2</sup> 이를 이용하여 **Figure 3.17**처럼 효소의 활성을 형광이 켜지는 메커니즘으로 새롭게 보고할 수 있었다.

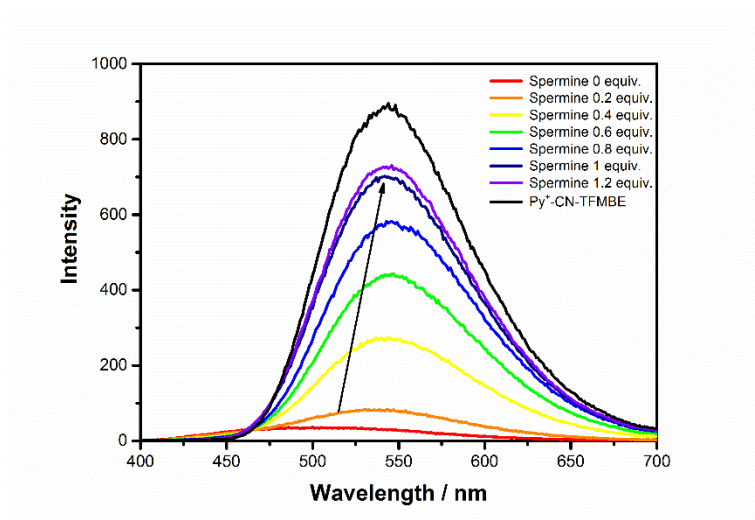
이들을 종합하면 가역적인 결합을 이용하여  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 보다 CB[7]과 결합을 잘하는 경쟁적인 물질을 넣어주면 구조와 형광이 되 돌아온다. 이를 이용하여 spermine이라는 목표물질을 만나면 형광이 켜지는 센서를 보고하였다. 위 전체 센싱 과정을 **Scheme 3.4**에 나타내었다. 추가로, 효소의 활성을 알아보는 새로운 염료로서 가능성을 제시하였다. 주목할 점은 CB[7] 복합체를 이용한 센서 중 최초로 형광이 켜지는 센서를 보고 할 수 있었다.



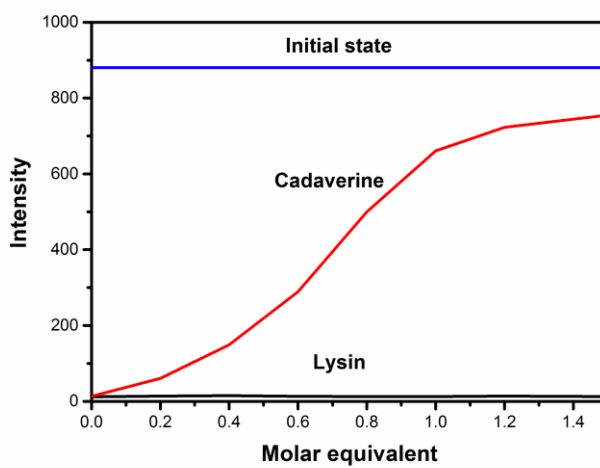
**Figure 3.14**  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE/CB[7]}$  복합체에 AD를 1당량 넣었을 때 SEM 이미지.



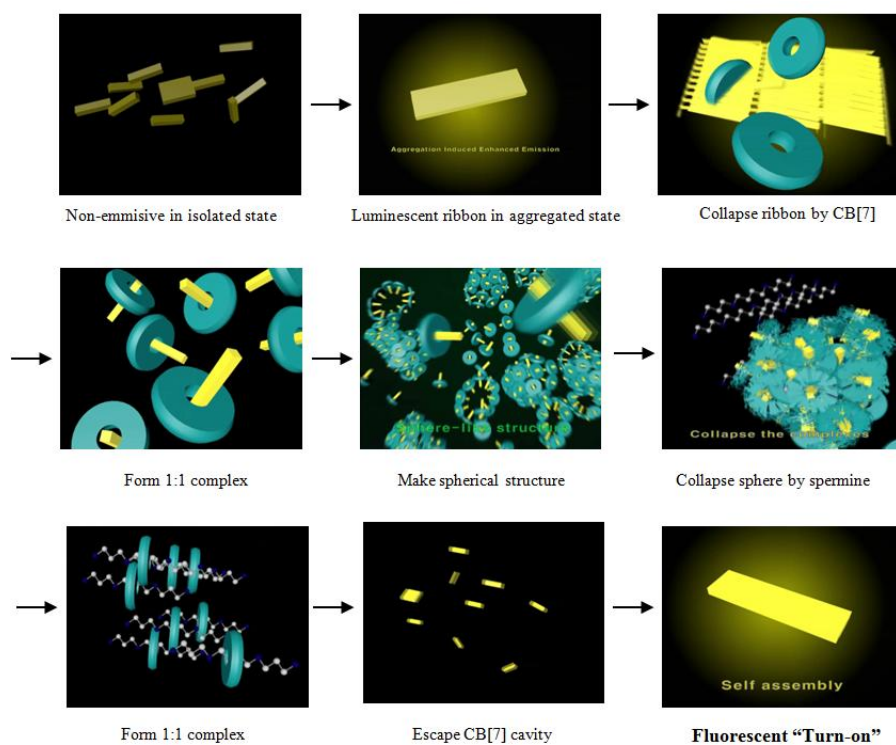
**Figure 3.15**  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE/CB[7]}$  복합체  $5 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액에 AD의 당량에 따른 측정한 형광 스펙트럼.



**Figure 3.16**  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE/CB[7]}$  복합체  $5 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액에 spermine의 당량에 따른 측정된 형광 스펙트럼.



**Figure 3.17**  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE/CB[7]}$  복합체  $5 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액에 lysin과 cadaverine의 당량에 따른 형광 스펙트럼.



**Scheme 3.4** 전체 센싱 메커니즘 모식도.

### 3.4 결론

본 연구에서는 순수한 물에서 높은 형광과 응집구조를 가지는 양친매성 사이아노스틸벤  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$  분자를 개발하였다.  $-\text{CF}_3$ 기 도입을 통해 강한 응집체를 형성하고 ICT 가능성을 막아 높은 형광성을 얻을 수 있었다. 수용액상에서는 단단한 응집체 형성으로 리본구조를 형성하고 강한 응집체 노란색 형광을 나타낸다 ( $\Phi_F = 0.42$ ,  $\lambda_{em} = 540 \text{ nm}$ ). CB[7]을 투입하면  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 와 1:1의 몰비로 결합하며 1-메틸 피리디늄부분을 CB[7]이 감싸는 형태의 초분자 양친매성물질로 복합체가 형성된다. 물질의 곡률이 바뀌고 강한 응집체형성에 CB[7]이 입체장애로 작용하여 리본구조는 사라지고 원형형태 구조로 변환된다. 이와 동시에 형광세기가 약 30배 가량 급감하고 초록색 형광으로 전환된다 ( $\Phi_F = 0.01$ ,  $\lambda_{em} = 490 \text{ nm}$ ). 이는 약한 단량체 발광으로 전환되었다고 해석하였다. 순수한 물에서 CB[7]을 투입했을 때 형광이 급감하는 특징과 가역적인 결합을 이용하여 경쟁적인 물질투입으로 형광을 되돌릴 수 있다. 이를 통해 형광이 켜지는 spermine 센서와 효소의 활성을 알아보는 새로운 염료의 응용을 최초로 보고 할 수 있었다. 위 연구들은 기존 수용성 자기조립 유기형광분자들이 가지는 한계점을 극복하는 연구가 되었다고 생각한다. 본 연구에서 나타나는 특징과 제시한 새로운 전략을 사용하면 다양한 생체, 의학적인 응용이 기대된다.



### 3.5 참고문헌

1. A. A. Elbashir, H. Y. Aboul-Enein, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2015**, *45*, 52.
2. A. Hennig, H. Bakirci, W. M. Nau, *Nat. Methods* **2007**, *4*, 629.
3. G. H. Aryal, C. H. Battle, T. A. Grusenmeyer, M. Zhu, J. Jayawickramarajah *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2307.
4. P. Xing, H. Chen, M. Na, X. Xu, A. Hao, Y. Zhao, *Nanoscale* **2016**, *8*, 1892.
5. S. D. Choudhury, J. Mohanty, A. C. Bhasikuttan, H. Pal, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 10717.
6. S. Gadde, E. K. Batchelor, J. P. Weiss, Y. Ling, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17114.
7. B.-K. An, D.-S. Lee, J.-S. Lee, Y.-S. Park, H.-S. Song, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10232.
8. J. Seo, J. W. Chung, E.-H. Jo, S. Y. Park, *Chem. Commun.* **2008**, 2794.
9. S. K. Park, J. H. Kim, S.-J. Yoon, O. K. Kwon, B.-K. An, S. Y. Park, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3263.
10. R. F. Domingos, M. A. Ballousha, Y. J. Nam, M. M. Reid, N. Tufenkji, J. R. lead, G. G. Leppard, K. J. Wilkinson, *Environ. Sci. Techonol.* **2009**, *43*, 7277.
11. N. Murshid, K. Yuyama, S.-L. Wu, K.-Y. Wu, H. Masuhara, C.-L. Wang, X. Wang, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 5231.
12. K. Liu, Y. Liu, Y. Yao, H. Yuan, S. Wang, Z. Wang, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8285.

13. J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1976**, 72, 1525.
14. S. Liu, C. Ruspic, P. Mukhopadhyay, S. Chakrabarti, P. Y. Zavalij L. Isaacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15959.
15. C. D. P. C. Carvalho, Master Dissertation, the University of the Algarve **2010**.
16. U. Bachrach, *Amino Acids* **2004**, 26, 307.

## Chapter 4. 사이아노기 위치 변화에 따른 양친 매성 사이아노스틸벤의 특성평가 및 CB 투입 에 따른 형광 특성 제어

### 4.1 서론

AIEE 특성을 가진 사이아노스틸벤을 최초로 보고한 이후 사이아노스틸벤의 연구는 지속되고 있다.<sup>1, 2</sup> 사이아노스틸벤은 좋은 자기조립능력, 높은 결정성, 독특한 형광특징을 가지고 기능기들을 추가하여 다양한 응용 가능성을 가진 물질을 보고하였다.<sup>2</sup> 하지만 대부분의 분자구조 조절은 소수성물질에 국한되었다.<sup>2, 3</sup> 최근 들어 생체응용 가능성이 커짐과 함께 수용액상에서 독특한 특성을 나타내는 물질들이 주목받고 있다. 마찬가지로 물 속에서 기존 사이아노스틸벤 특성을 유지하는 사이아노스틸벤 분자들이 보고되고 있다.<sup>4, 5</sup> 하지만 수용액상에서 작동되는 사이아노스틸벤 분자들의 연구가 충분히 이루어지지 않았다. 특히, 다양한 기능기 추가에 따른 특성변화에 관한 연구는 이루어지지 못했다. 사이아노스틸벤은 좋은 자기조립특성과 독특한 형광특성으로 수용액상에서 높은 응용 가능성을 가져 수용액상에서 사이아노스틸벤 분자의 분자구조 조절에 따른 특성변화를 알아보는 연구는 필요하다.

다이사이아노스틸벤은 사이아노스틸벤과 유사하게 완전히 녹은

용액상에서는 형광이 약하다가 응집된 상태에서 형광이 강해지는 특징을 일반적으로 가진다.<sup>6</sup> 마찬가지로 다이사이아노스틸벤은 분자구조 조절에 따른 특성변화 연구가 많이 수행되었다. 특히, 사이아노기의 위치가 중심분자에 가깝게 위치한  $\alpha$ -다이사이아노스틸벤과 사이아노기의 위치가 중심분자와 떨어진  $\beta$ -다이사이아노스틸벤은 형광특징 차이가 도드라진다.<sup>7, 8, 9</sup> 중심 페닐분자에 알콕시를 도입한  $\beta$ -다이사이아노스틸벤은 완전히 녹은 용액상에서 높은 형광성을 가지고 응집된 상태에서도 형광성을 유지한다.<sup>7</sup> 이처럼 다이사이아노스틸벤에서 사이아노기의 위치에 따라 특성변화가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 사이아노스틸벤 분자는 일반적으로 대칭 형태로 합성하여 사이아노기의 위치를 바꾸어 특성변화를 알아볼 수 없었지만 양친매성형태로 합성한 형태들은 비대칭형 분자가 된다. 이에 따라 비대칭적으로 합성한 양친매성 사이아노스틸벤 분자에서 사이아노기의 위치에 따른 특성을 평가할 수 있다. 추가로 CB[7] 투입에 따른 특성변화를 확인할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 사이아노기의 위치를 변화시켜 2개의 새로운 양친매성 사이아노스틸벤을 합성하여 특성을 평가하고자 한다. **Chapter 2, Chapter 3**에서 합성한 물질을 포함한 시리즈 총 4개의 양친매성 사이아노스틸벤의 특성을 비교하여 각각의 작용기들의 역할을 파악하고자 한다. 수용액상에서의 특징과 CB[7]을 투입하여 복합체 형성을 시키고 이에 따른 광학적특성 변화에 대하여 알아보하고자 한다.

## 4.2 실험

### 4.2.1 일반적인 방법

합성에 사용한 시약은 Sigma-Aldrich, 세진시아이, Alfa Aesar 등의 업체를 통해 구매하고 별도의 정제 없이 사용하였다. CB[7]은 Sigma-Aldrich와 Strem Chemicals에서 구매하였고 오븐에 하루 이상 건조한 다음 사용하였다. 반응에 사용한 초자와 교반자석은 충분한 세척과 건조를 시킨 후 사용하였으며 반응진행상황은 실리카겔을 고정상으로 하는 TLC을 통해 확인하였다. TLC에서 이동하는 이동상의 위치는 UV램프의 254nm, 365nm 파장의 빛을 이용하여 확인했다. 모든 수용액을 만들 때는 각 농도에 맞는 마이크로피펫을 사용하였으며 유리병에서 충분한 소니케이션과 열을 가해준 뒤 상온으로 식혀 사용하였다.

### 4.2.2 합성

최종물질인  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ 과  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$ 의 합성은 Scheme 4.1과 Scheme 4.2 각각의 과정으로 합성하였다.

**4-(pyridin-4-yl)benzaldehyde (10)의 합성** : 4-formylphenylboronic acid (2.28g, 15.2mmol)을 2M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (50mL)에 녹이고 4-bromopyridine hydrochloride (2g, 12.7mmol)은 toluene (100mL)에 녹인 뒤에 ethanol (20mL)을 추가한뒤 두 용액을 섞고 80°C에서 교반시킨다. 20분정도 교반을 시킨 뒤에 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (1.46g,

0.13mmol)을 넣고 24시간 반응을 진행시킨다. 반응 용액을 상온으로 식힌 다음 물 (300mL)과 DCM (300mL)을 통해 5회 추출한다. 추출된 용액을  $\text{MgSO}_4$ 을 넣어 필터를 진행하고 여과된 용액의 용매를 날린다. 남은 물질을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 DCM:ethyl acetate = 1:2로 정제하여 하얀색의 파우더 화합물 (10)을 얻었다. (1.72g, 수득률: 74%).  $^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ [ppm]:10.10(s, 1H), 8.74(d, 2H), 8.02(d, 2H), 7.81(d, 2H), 7.59(d, 2H).

**2-(4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)acetonitrile (11)의 합성 :** p-tolylboronic acid (1.0g, 7.35mmol)을 2M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (50mL)에 녹이고 2-(4-bromophenyl)acetonitrile (1.2g, 6.13mmol)은 toluene (100mL)에 녹인 뒤에 ethanol (20mL)을 추가한뒤 두 용액을 섞고 80°C에서 교반시킨다. 20분정도 교반을 시킨 뒤에 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.69g, 0.61mmol)을 넣고 24시간 반응을 진행시킨다. 반응 용액을 상온으로 식힌 다음 물 (300mL)과 DCM (300mL)을 통해 3회 추출한다. 추출된 용액을  $\text{MgSO}_4$ 을 넣어 필터를 진행하고 여과된 용액의 용매를 날린다. 남은 물질을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 하얀색의 파우더 화합물 (11)을 얻었다. (1.04g, 수득률: 81%).  $^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ [ppm]:7.58(d, 2H), 7.47(d, 2H), 7.40(d, 2H), 7.27(d, 2H), 3.79(s, 2H), 2.40(s, 3H).

**(Z)-2-(4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-3-(4-(pyridin-4-yl)phenyl)acrylonitrile (12)의 합성:** 화합물 10 (0.1g, 0.55mmol)과

화합물 11 (0.11g, 0.55mmol)을 *tert*-부틸알코올 (*tert*-butyl alcohol, 5mL)와 THF (1mL)에 녹인 후 50°C에서 교반시킨다. 그리고 TBAH (1M methanol 용액) (65  $\mu$ L)을 천천히 투입시킨다. 50°C에서 교반시키면서 2시간 동안 Knoevenagel condensation 반응을 시킨뒤, 과량의 methanol을 반응기에 넣어주어 침전을 잡고 반응을 중단시킨다. 상온으로 온도를 낮춘 뒤 침전물은 멤브레인필터를 이용하여 수집하고 THF를 이동상으로 하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제하였다. 정제된 물질은 THF와 methanol에서 재침전을 잡아 노란색의 파우더 화합물 (12)을 얻었다. (0.1g, 수득률:49%). <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ [ppm]:8.71(d, 2H), 8.01(d, 2H), 7.84(d, 2H), 7.73(t, 4H), 7.64(s, 1H), 7.55(m, 4H), 7.30(d, 2H), 2.47(s, 3H).

**(Z)-4-(4-(2-cyano-2-(4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)vinyl)phenyl)-1-methylpyridin-1-ium iodide (13)의 합성:** 화합물 12 (0.1g, 0.27mmol)을 toluene (15mL) 85°C에 녹이고 교반시킨다. 그리고 iodomethane (0.38g, 2.7mmol)을 위 녹인 용액에 추가한다. 반응은 교반을 시키며 85°C에서 24시간 진행시켰다. 그리고 반응물을 냉동고에 넣어 온도를 낮추어 노란색 고체 화합물 (13)을 얻었다. (0.12g, 수득률:87%). <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, DMSO)  $\delta$ [ppm]: 9.05(d, 2H), 8.59(d, 2H), 8.29(d, 2H), 8.25 (s, 1H), 8.21(d, 2H) 7.90(dd, 4H), 7.67(d, 2H) 7.33(d, 2H), 4.35(s, 3H), 2.37(s, 3H).

**(Z)-4-(4-(2-cyano-2-(4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)vinyl)phenyl)-1-**

**methylpyridin-1-ium chloride (Py<sup>+</sup>-CN(R)-MBE)의 합성:** 화합물 13 (0.3g, 0.47mmol)을 ethanol (200mL)에 녹인 뒤 과량의 TBACl (1g, 18.0mmol) 을 추가하여 24시간 상온에서 교반시킨다. 혼합물의 용액을 날려 노란색 파우더를 얻은 뒤 ethanol과 n-hexane을 통해 재침전을 진행하고 acetone과 methanol에서 재결정을 진행하여 노란색 고체 화합물 (Py<sup>+</sup>-CN(R)-MBE)을 얻었다. (0.10g, 수득률:39%)  
<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, DMSO) δ[ppm]: 9.05(d, 2H), 8.59(d, 2H), 8.29(d, 2H), 8.25 (s, 1H), 8.21(d, 2H) 7.90(dd, 4H), 7.67(d, 2H) 7.33(d, 2H), 4.35(s, 3H), 2.37(s, 3H). m/z (ESI-MS) Calcd for C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>, 387.4; Found, 387.5.

**2-(3',5'-bis(trifluoromethyl)biphenyl-4-yl)acetonitrile (14)의 합성:** (3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)boronic acid (3.16g, 12.2mmol)을 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (45mL)에 녹이고 2-(4-bromophenyl)acetonitrile (2.0g, 10.2mmol)은 toluene (85mL)에 녹인 뒤에 ethanol (18mL)을 추가하여 두 용액을 섞고 80°C에서 교반시킨다. 20분정도 교반을 시킨 뒤에 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.59g, 0.83mmol)을 넣고 24시간 반응을 진행시킨다. 반응 용액을 상온으로 식힌 다음 물 (200mL)과 DCM (200mL)을 통해 3회 추출한다. 추출된 용액을 MgSO<sub>4</sub>을 넣어 필터를 진행하고 여과된 용액의 용매를 날린다. 남은 물질을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 DCM:ethyl acetate = 1:1로 정제하여 하얀색의 파우더 화합물 (14)을 얻었다. (1.97g, 수득률: 59%).  
<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]:7.99(s, 2H), 7.99(s, 1H), 7.64(d, 2H), 7.49(d, 2H), 3.84(s, 2H).



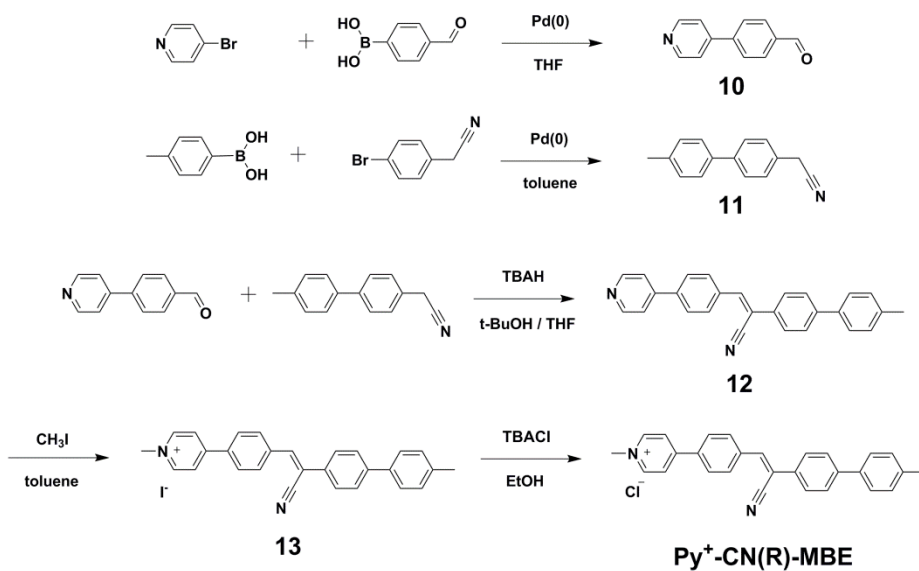
**2-(3',5'-bis(trifluoromethyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)acetonitrile (15)의 합성:**

화합물 10 (0.84g, 4.56mmol)과 화합물 14 (1.5g, 4.56mmol)을 *tert*-부틸알코올 (*tert*-butyl alcohol, 40mL)와 THF (8mL)에 녹인 후 50°C에서 교반시킨다. 그리고 TBAH (1M methanol 용액) (0.45mL)을 천천히 투입시킨다. 50°C에서 교반시키면서 2시간 동안 Knoevenagel condensation 반응을 시킨뒤, 과량의 methanol을 반응기에 넣어주어 침전을 잡고 반응을 중단시킨다. 상온으로 온도를 낮춘 뒤 침전물은 멤브레인필터를 이용하여 수집하고 THF를 이동상으로 하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제하였다. 정제된 물질은 THF와 methanol에서 재침전을 잡아 연두색의 파우더 화합물 (15)을 얻었다. (0.76g, 수득률:34%). <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]:8.72(d, 2H), 8.06(m, 4H), 7.90(s, 1H), 7.86(d, 2H), 7.78(d, 2H), 7.72(d, 2H), 7.67(s, 1H), 7.56(d, 2H).

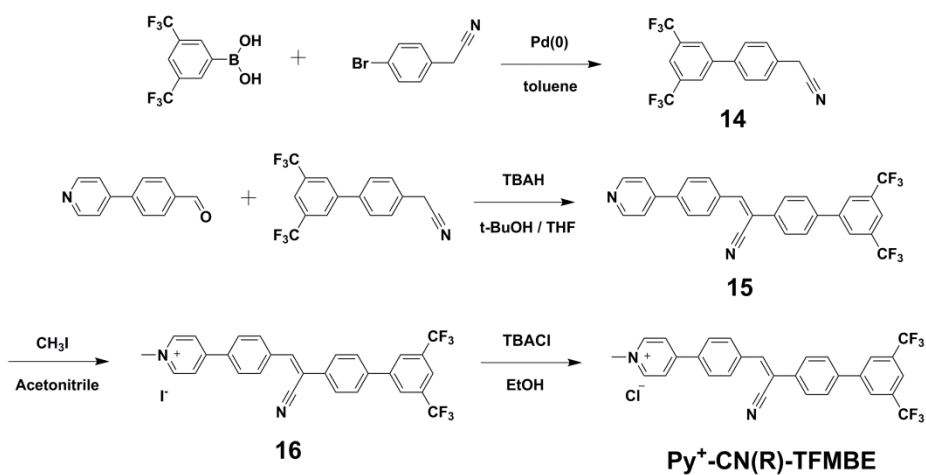
**(Z)-4-(4-(2-(3',5'-bis(trifluoromethyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-**

**cyanovinyl)phenyl)-1-methylpyridin-1-ium iodide (16)의 합성:** 화합물 15 (0.5g, 1.10mmol)을 acetonitrile (40mL) 85°C에 녹이고 교반시킨다. 그리고 iodomethane (1.45g, 10.1mmol)을 위 녹인 용액에 추가한다. 반응은 교반을 시키며 85°C에서 24시간 진행시켰다. 그리고 반응물을 냉동고에 넣어 온도를 낮추어 노란색 고체 화합물 (16)을 얻었다. (0.65g, 수득률:93%). <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, DMSO) δ[ppm]: 9.07(d, 2H), 8.59(d, 2H), 8.44(s, 2H), 8.34(s, 1H), 8.30(d, 2H), 8.22(d, 2H), 8.16(s, 1H) 8.11(d, 2H), 7.98(d,2H), 4.35(s, 3H).

**(Z)-4-(4-(2-(3',5'-bis(trifluoromethyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-cyanovinyl)phenyl)-1-methylpyridin-1-ium chloride (Py<sup>+</sup>-CN(R)-TFMBE)**의 합성: 화합물 16 (0.3g, 0.47mmol)을 ethanol (500mL) 녹인 뒤 과량의 TBACl (1g, 18.0mmol) 을 추가하여 24시간 상온에서 교반시킨다. 혼합물의 용액을 날려 노란색 파우더를 얻은 뒤 ethanol과 n-hexane을 통해 재침전을 진행하고 acetone과 methanol에서 재결정을 진행하여 노란색 고체 화합물 (Py<sup>+</sup>-CN(R)-TFMBE)을 얻었다. (0.12g, 수득률:47%) <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, DMSO) δ[ppm]: 9.07(d, 2H), 8.59(d, 2H), 8.44(s, 2H), 8.34(s, 1H), 8.30(d, 2H), 8.22(d, 2H), 8.16(s, 1H) 8.11(d, 2H), 7.98(d,2H), 4.35(s, 3H). m/z (ESI-MS) Calcd for C<sub>29</sub>H<sub>19</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>, 509.5; Found, 509.5.



**Scheme 4.1** Py<sup>+</sup>-CN(R)-MBE의 합성 과정



**Scheme 4.2** Py<sup>+</sup>-CN(R)-TFMBE의 합성 과정

### 4.2.3 물질 특성 평가

합성과정에서 사용한 실리카겔 크로마토그래피는 실리카겔 60G (입자 크기: 0.015 ~ 0.040mm)을 고정상으로 사용하였다. 모든 반응의 물질들은 Bruker, Avance-300 (300 MHz)의  $^1\text{H}$  NMR을 통해 확인하였다. 최종물질은 electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS)을 통해 확인하였고 Thermo Finnigan, LCQ를 추가칼럼 없이 직접 주사하여 사용하였다. 복합체 형성확인에는 MALDI-TOF와 ESI-MS 사용하였고 MALDI-TOF에 해당되는 장비는 MALDI TOF-TOF 5800 System을 사용하였다.

분광학적 특성평가는 다음과 같다. 흡광 스펙트럼은 Shimadzu, UV-1650 PC spectrometer을 이용하여 250nm에서 700nm까지 측정하였다. 발광 스펙트럼은 Varian, Cary Eclipse 형광분광광도계와 Photo Technology International, Felix32 QM-40 형광분광광도계를 사용하였다. PLQY는 Photo Technology International, Felix32 QM-40 형광분광광도계와 적분구 Lasphere Co., 600 diameter을 이용하여 절대값으로 측정하였다. 형광 발광수명 측정은 TCSPC로 진행하였고 FluoTime200 spectrometer (PicoQuant), PicoHarp300 TCSPC board (PicoQuant), PMA182 photomultiplier (PicoQuant)을 사용했다. 여기빔은 377nm의 laser를 사용하였다. 자료분석은 PicoQuant Fluofit 소프트웨어를 사용하였다.

## 4.3 결과 및 논의

### 4.3.1 물질 특성

물질단독의 광학적 특성을 알아보기 위해 파우더상태의 PLQY와 ethanol 용액에서의 PLQY를 측정하여 **Table 4.1**에 정리하였다. 우선 새롭게 합성한 사이아노기가 피리디늄과 멀리 위치한 물질들을 살펴보았다.  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$  물질은 파우더상태에서 PLQY는 0.04을 나타냈으며 좋은 용매인 ethanol을 사용한 용액에서의 PLQY는 0.62을 나타냈다. 이는 사이아노스틸벤 분자가 AIEE 특징을 나타내는 것과 반대로 농도소광현상이 나타나는 것을 볼 수 있다. 무엇보다 주목할 점은  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 이 완전히 녹은 용액에서 0.01보다 낮은 PLQY를 보이지만  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ 은 0.62의 높은 PLQY를 나타낸다. 마찬가지로  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$  물질은 파우더상태에서 PLQY는 0.56을 나타냈으며 좋은 용매인 ethanol을 사용한 용액에서의 PLQY는 0.84을 나타냈다. 마찬가지로  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 이 완전히 녹은 용액에서 0.01보다 낮은 PLQY를 보이지만  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$ 은 0.84의 높은 PLQY를 나타낸다.

사이아노기의 위치가 피리디늄에 가까운 위치 (L 형태)는 좋은 용매인 ethanol에서 매우 낮은 형광을 가진다. 반면, 피리디늄과 떨어진 위치 (R 형태)에 따라 좋은 용매에서는 높은 PLQY를 가져 PLQY 차이가 크게 나타난다. 이러한 특징은 알콕시가 달린  $\beta$ -다이사이아노스틸벤과 유사한 결과이다. R 형태는 소수성부분이 바뀌는 것과 상관 없이 나타나는 경향성으로 친수성 부분에서

발광성이 조절된다고 추측할 수 있다.

위 물질 4개의 PLQY 데이터를 통해 앞서  $-CF_3$ 기의 도입에 따른 형광특징 변화도 다시 한번 살펴볼 수 있다. 기존  $Py^+-CN(L)-MBE$ 가  $Py^+-CN(L)-TFMBE$  보다 파우더에서 낮은 PLQY를 나타내는 것과 마찬가지로  $Py^+-CN(R)-MBE$ 가  $Py^+-CN(R)-TFMBE$  보다 파우더상태에서 낮은 PLQY를 나타낸다. 이 또한  $-CF_3$ 기가 도입되면서 파우더상태에서 강한 분자간의 상호작용이 작용하여 비발광성 복사과정의 경로를 막아 PLQY이 증가하였다고 해석할 수 있다. 추가로, ethanol 용액에서  $Py^+-CN(R)-MBE$ 가  $Py^+-CN(R)-TFMBE$  보다 낮은 PLQY를 가진다. 이는  $Py^+-CN(R)-MBE$ 가 친수성부분은 전자가 부족하고 소수성부분은 전자가 풍부하여 ICT 가능성을 가져 PLQY이 감소할 수 있다고 해석하였다.

총 4가지 양친매성 사이아노스틸벤 물질들의 형광특징을 요약하면, 파우더상태에서  $-CF_3$ 기를 가지고 있는 TFMBE 물질들은 높은 PLQY를 보이고  $-CH_3$ 기를 가지는 MBE 물질들은 낮은 PLQY를 가진다. 이는 트리플루오로메틸기가 수소결합과 같은 결합을 통하여 안정한 응집구조를 형성한다고 추측할 수 있다. 두 번째는 사이아노기가 피리디늄과 가까운 L 형태는 ethanol 용액의 고립된 상태에서는 형광이 매우 작다. 반면에 사이아노기가 소수성과 가까운 R 형태는 완전히 녹인 용액에서 매우 높은 형광을 가진다.

양친매성 물질들은 농도에 따라 특성이 변화한다. 특성평가를 위해 적합한 농도를 고정하여 특성평가 하기 위하여 농도에 따른 새롭게 합성한 물질들의 형광 스펙트럼을 **Figure 4.1**에 나타내었다.

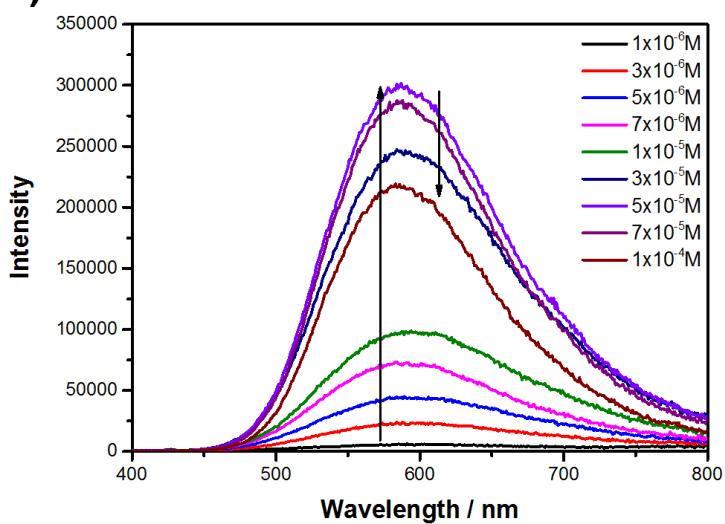
Py<sup>+</sup>-CN(R)-MBE의 수용액 농도가 증가함에 따라 형광세기가 증가하다가  $5.0 \times 10^{-5}\text{M}$  이후 형광세기가 감소하였다. 농도에 따른 형광이 급격하게 변하지 않아 정확한 농도는 선정하지 못하였지만  $5.0 \times 10^{-5}\text{M}$ 보다 낮은  $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$  농도를 고정하여 특성평가하였다. Py<sup>+</sup>-CN(R)-TFMBE은 수용액상의 농도가 낮을 때는 500nm의 파장을 가지다가 농도가 증가하면서 560nm의 파장으로 형광 적색이동이 일어났다. 이런 형광전이가 일어나는 농도는 약  $3.0 \times 10^{-5}\text{M}$ 에서 나타난다. 다른 물질들 보다 높은 농도에서 응집이 일어나 CAC전과 CAC후로 농도를 나누어 특성평가를 진행하였다. 따라서 CAC전 농도로  $1.0 \times 10^{-5}\text{M}$ 와 CAC후 농도로  $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$ 을 선정하였다.<sup>10</sup>

**Table 4.1**  $\text{Py}^+$ -CN(L)-MBE,  $\text{Py}^+$ -CN(L)-TFMBE,  $\text{Py}^+$ -CN(R)-MBE,  $\text{Py}^+$ -CN(R)-TFMBE의 파우더상태와 ethanol 용액에서의 PLQY.

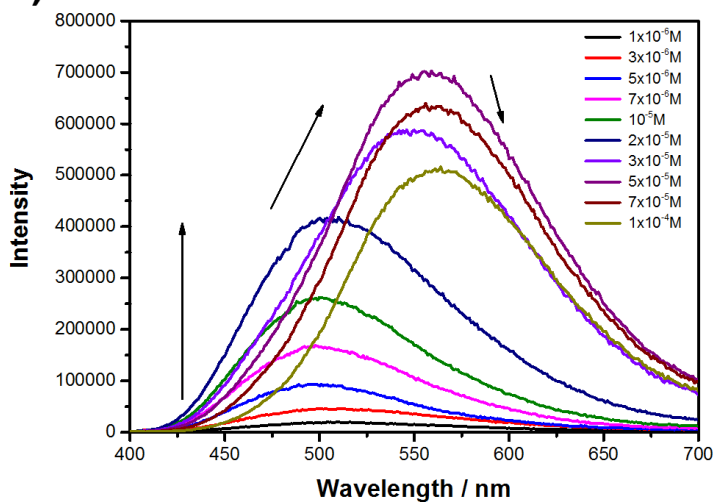
	파우더 $\Phi_F$	Ethanol 용액 $\Phi_F$
$\text{Py}^+$ -CN(L)-MBE	0.03	<0.01
$\text{Py}^+$ -CN(L)-TFMBE	0.62	<0.01
$\text{Py}^+$ -CN(R)-MBE	0.04	0.62
$\text{Py}^+$ -CN(R)-TFMBE	0.56	0.84



(a)



(b)



**Figure 4.1** 수용액 상에서 농도 증가에 따른 (a)  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ , (b)  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$ 의 형광스펙트럼.

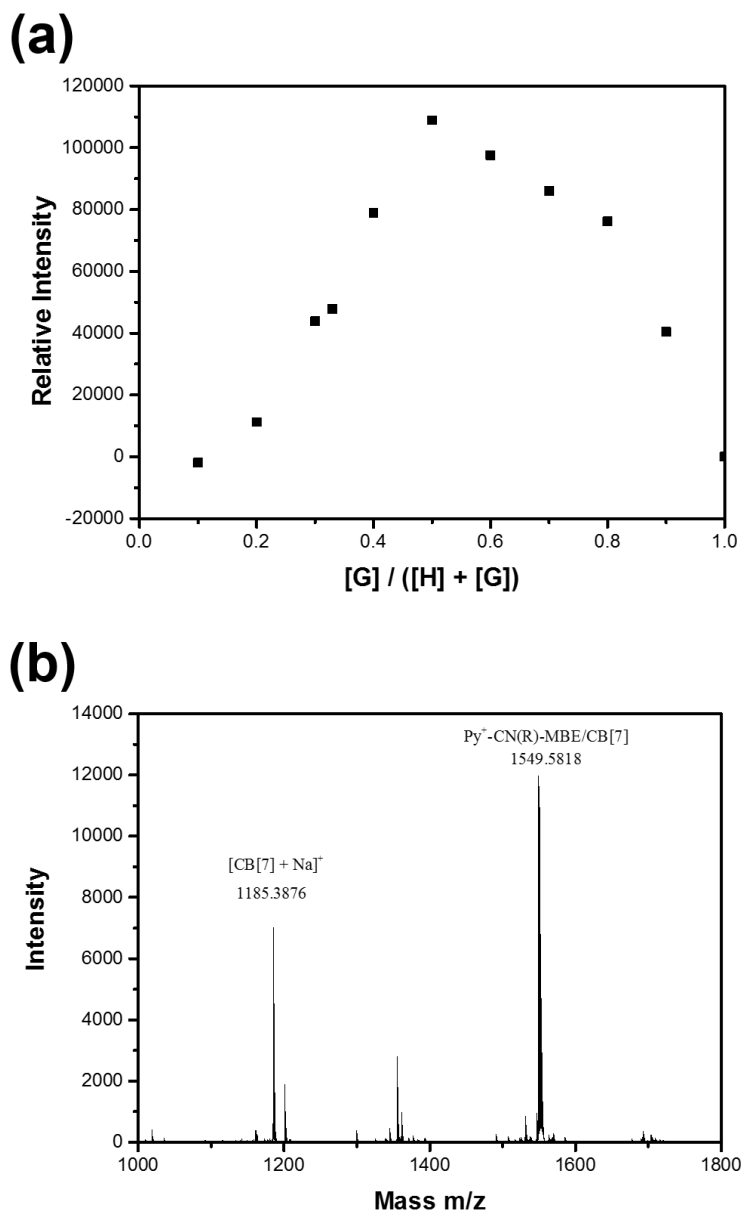
### 4.3.2 복합체 형성

Py<sup>+</sup>-CN(R)-MBE과 Py<sup>+</sup>-CN(R)-TFMBE 수용액상에서 CB[7]과 CB[7] : Py<sup>+</sup>-CN(R)-MBE = 1:1의 몰비의 복합체, CB[7] : Py<sup>+</sup>-CN(R)-TFMBE = 1:1의 몰비의 복합체를 형성하고 1-메틸 피리디늄을 CB[7]이 감싼 형태가 될 것이라 예상하였다. 복합체 형성 확인을 위해 Job plot, MALDI-TOF를 이용하였다.

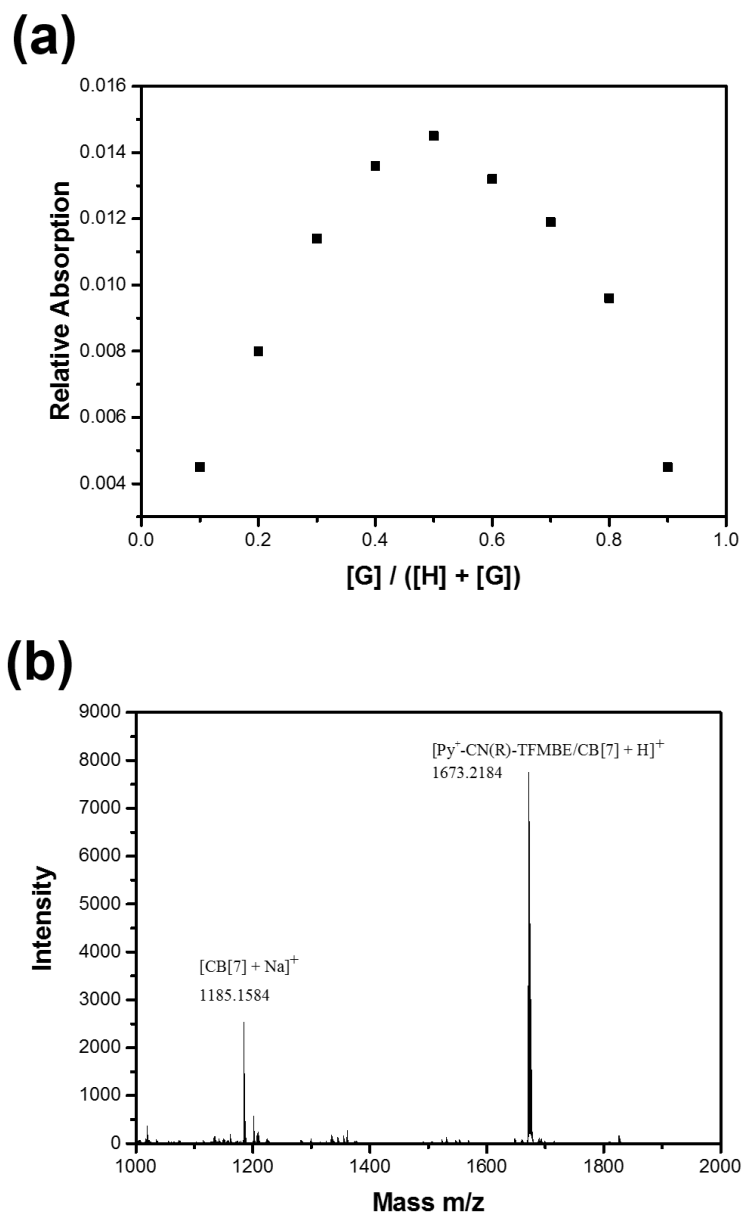
**Figure 4.2 (a)**는 Py<sup>+</sup>-CN(R)-MBE 수용액 전체농도  $2.0 \times 10^{-5}M$ 을 고정하고 CB[7]의 당량을 높이면서 상대적인 형광세기를 나타냈다. Py<sup>+</sup>-CN(R)-MBE와 CB[7]이 1:1의 몰비를 가질 때 최대의 상대적인 형광세기를 가진다. 따라서 CB[7]:Py<sup>+</sup>-CN(R)-MBE = 1:1의 몰비로 결합함을 확인할 수 있다. **Figure 4.2 (b)**는 Py<sup>+</sup>-CN(R)-MBE을 CB[7]을 과량으로 넣은 뒤 MALDI-TOF를 측정한 결과이다. 1549.5818에 해당되는 피크는 [Py<sup>+</sup>-CN(R)-MBE/CB[7]] 물질의 피크에 해당된다. 그리고 1355.3757에 해당되는 피크는 [Py<sup>+</sup>-CN(R)-MBE/2CB[7]]에 해당 되지만 대부분의 복합체는 1:1의 몰비를 형성하는 것을 확인할 수 있다.

**Figure 4.3 (a)**는 Py<sup>+</sup>-CN(R)-TFMBE 수용액 전체농도  $1.0 \times 10^{-5}M$ 을 고정하고 CB[7]의 당량을 높이면서 상대적인 흡광도를 나타냈다. Py<sup>+</sup>-CN(R)-TFMBE와 CB[7]이 1:1의 몰비를 가질 때 최대의 흡광도를 가진다. 따라서 CB[7]:Py<sup>+</sup>-CN(R)-TFMBE = 1:1의 몰비로 결합함을 확인할 수 있다. **Figure 4.3 (b)**는 Py<sup>+</sup>-CN(R)-TFMBE을 CB[7]을 과량으로 넣은 뒤 MALDI-TOF를 측정한 결과이다. 1673.2184에 해당되는 피크는 [Py<sup>+</sup>-CN(R)-MBE/CB[7]] 물질의 피크에 해당된다. 그 외에 나타난 피크들은 확인되지 않은 피크였으며 CB[7]이

추가로 붙은 피크는 확인되지 않았다. 따라서  $\text{CB}[7]:\text{Py}^+-\text{CN}(\text{R})-\text{TFMBE} = 1:1$ 의 몰비로 결합함을 확인할 수 있다. MBE 물질들과는 다르게  $\text{Py}^+-\text{CN}(\text{L})-\text{TFMBE}$ 와 마찬가지로  $\text{CB}[7]:\text{Py}^+-\text{CN}(\text{R})-\text{TFMBE} = 2:1$ 의 피크가 나타나지 않았다. 이는  $-\text{CF}_3$ 기가 소수성부분의 부피를 크게 하면서  $\text{CB}[7]$ 이 감싸는 것을 막았다고 해석할 수 있다.



**Figure 4.2**  $Py^+ - CN(R) - MBE$  수용액에 (a)  $CB[7]$  투입에 따른 상대적인 형광세기의 Job plot. (b)  $Py^+ - CN(R) - MBE / CB[7]$  복합체의 MALDI-TOF.



**Figure 4.3**  $Py^+-CN(R)-TFMBE$  수용액에 (a)  $CB[7]$  투입에 따른 상대적인 흡광도의 Job plot. (b)  $Py^+-CN(R)-TFMBE/CB[7]$  복합체의 MALDI-TOF

### 4.3.3 광학적 특성

**Figure 4.4**에서는  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$   $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액에 CB[7]을 추가하며 흡수 스펙트럼과 형광 스펙트럼의 변화를 나타냈다. 기존  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$   $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액에서 590nm의 파장을 가지고 0.04의 PLQY를 가져 어느 정도 형광성을 나타내었다. CB[7]이 투입되면서 흡수 스펙트럼은 큰 변화가 나타나지 않았다. 하지만, 형광 스펙트럼은 기존에 약한 형광을 가지고 있다가 CB[7]이 투입되면서 기존 590nm의 파장이 청색이동하여 560nm가 되고 형광세기가 증가하였다. 이에 따라 PLQY는 0.04에서 0.49로 급격히 증가하였다. 이는 발광성 복사과정이 증가하고 비발광성 복사과정이 감소하는 것과 일치하는 결과이다. 이와 같이 형광이 증가하는 현상은 기존  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ 이 응집체를 형성하고 있다가 CB[7]이 도입되면서 이들의 응집구조가 사라지고 단량체 형태로 단독적으로 존재하게 되면서 형광이 높아졌다고 해석할 수 있다. 이는 ethaonl 용액에서 고립된 상태로 존재했을 때 높은 형광성을 나타낸 것과 일치한 결과라고 해석할 수 있다.

$\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$ 는 CAC전과 CAC후의 파장이동이 극명하게 나타나 농도를 나누어 특성평가를 진행하였다. **Figure 4.5**에서는  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$ 의 CAC 이전 농도인  $1.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액에 CB[7]을 추가하며 흡수 스펙트럼과 형광 스펙트럼의 변화를 나타냈다.  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$   $1.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액에서 510nm의 파장과 0.2의 PLQY를 나타냈다. CB[7]이 투입되면서 흡수 스펙트럼은 약간의 증가가 일어나는 것을 확인할 수 있다. 또한, CAC전 이지만 1당량 까지 기존의 발광에서 더 청색 이동하여 490nm의 최대 파장을

가지는 형광을 나타내고 세기가 증가하였다. 흡수 스펙트럼이 약하게 증가하고 형광이 약하게 증진되어 PLQY는 0.2로 유지되었다. 이는 발광성 복사과정이 증가한 비율만큼 비발광성 복사과정이 증가하는 것과 일치하는 결과이다. 형광 전이와 변화가 나타나는 이유는 CB[7]과 결합한 복합체가 더 단량체 발광에 가까워지게 된 것이라 해석하였다. 마찬가지로 ethonal에서 높은 형광성을 나타낸 것과 일치한 결과이다. 이러한 특징은 CAC이후에서는 더 극명하게 나타난다. **Figure 4.6**에서는  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$ 의 CAC 이후 농도인  $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$  수용액에 CB[7]을 추가하며 형광 스펙트럼의 변화를 나타냈다. 응집체를 형성하여 560nm의 노란색을 나타냈던 파장이 급격한 청색 이동하여 490nm의 단량체 발광이 되는 것을 확인할 수 있다. 이들의 파장은 CB[7] 복합체  $1.0 \times 10^{-5}\text{M}$  에서 가지는 파장과 동일하다. 따라서 마찬가지로 단량체 발광에 가까워지고 고립되게 되어 다음과 같이 청색 형광전이가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 추가로,  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE/CB[7]}$  복합체는 560nm의 파장을 가지고  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE/CB[7]}$  복합체는 490nm으로 형광파장을 비교하면 장파장의 최대발광파장을 가진다. 이는  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ 이 ICT의 가능성을 가지기 때문이라고 해석하였다.

**Figure 4.7**은  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ 와  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE/CB[7]}$  복합체  $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액에서의 TCSPC 데이터를 나타내었다. 형광수명을 확인하면  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ 이 가지는 2.43ns에서 복합체가 형성되면서 1.73ns로 감소하는 것을 통해 단량체 형태의 단독으로 존재하는 것을 뒷받침할 수 있다.

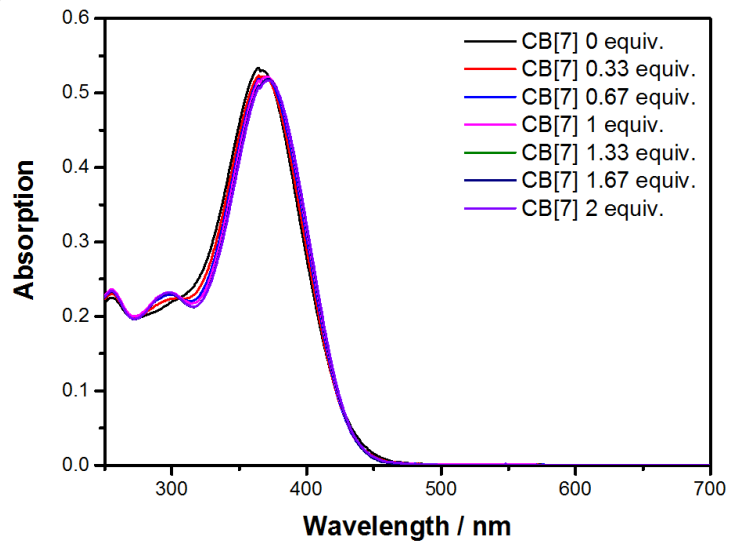
**Figure 4.8**은  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$ 와  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE/CB[7]}$  복합체

$1.0 \times 10^{-5} \text{M}$  수용액에서의 TCSPC 데이터를 나타내었다. 형광수명을 확인하면  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$ 이 가지는 1.32ns의 짧은 형광수명을 나타낸다. 이런 짧은 형광수명은 복합체가 형성되면서 0.53ns로 더욱 감소하는 것을 통해 복합체가 형성되면서 단량체를 유도하는 것을 뒷받침하였다.

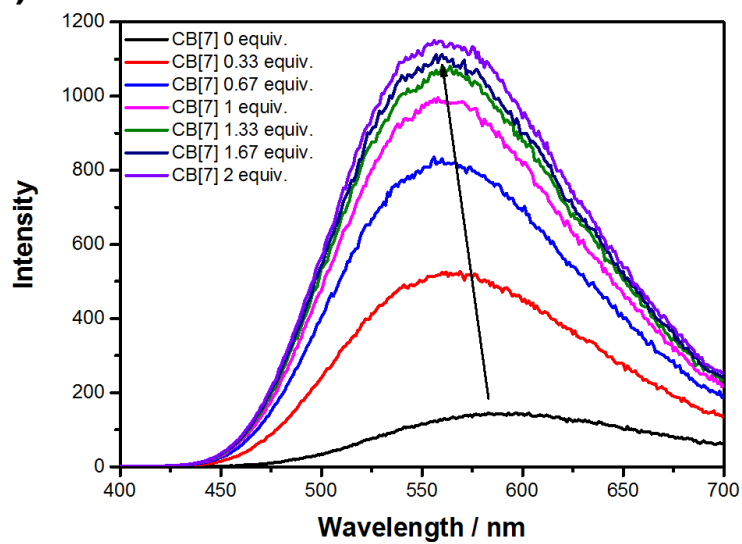
위 광학적성질을 종합하여  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$   $2.0 \times 10^{-5} \text{M}$ 와  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$   $1.0 \times 10^{-5} \text{M}$ 에서의 광학적 성질을 **Table 4.2**에 정리하였다.  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ 은 응집을 하고 있으며 농도소광현상으로 형광성이 크게 좋지 않다. CB[7]의 투입에 따라서 형광의 청색이동과 형광세기 증가가 나타난다. 이는 독립된 상태에서 강한 형광성을 띄는  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ 와 마찬가지로 CB[7]이 단량체를 유도하였다고 해석하였다.  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$ 는 CAC이전에도 높은 형광성을 가지고 있다. CB[7]을 투입하면 형광이 청색이동하고 약간의 형광세기가 증가된다. 이 또한 CB[7]이 단량체 형태로 유도하였다고 해석하였다.



(a)

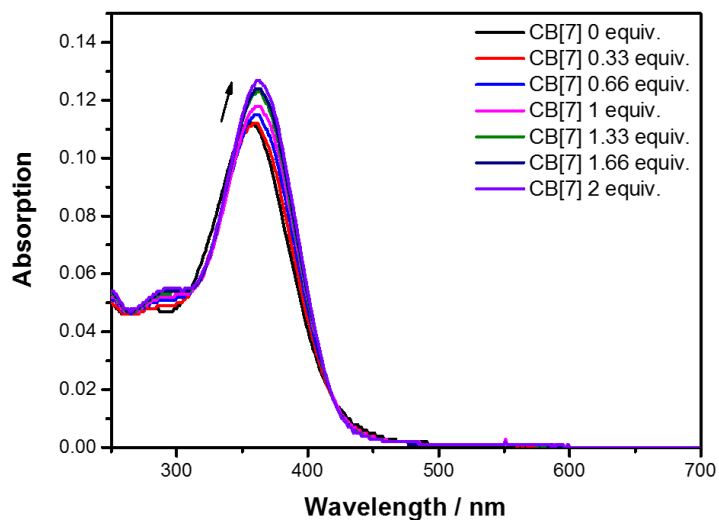


(b)

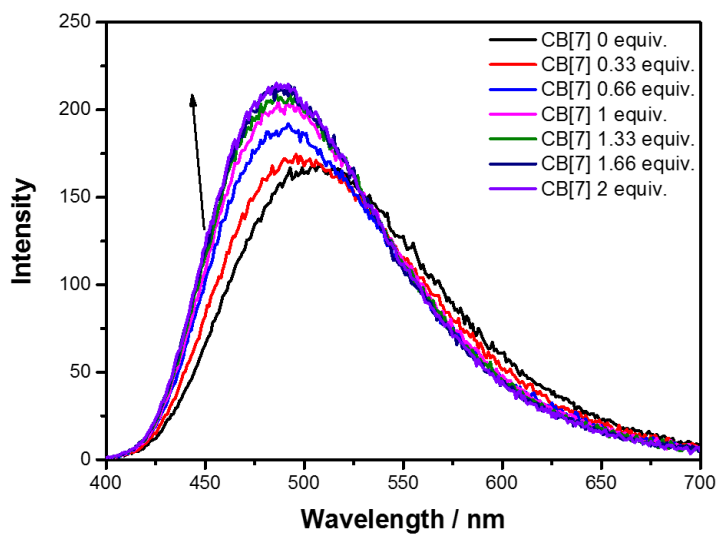


**Figure 4.4**  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$   $2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$  수용액의  $\text{CB}[7]$  농도증가에 따른 (a) 흡광 스펙트럼. (b) 형광 스펙트럼.

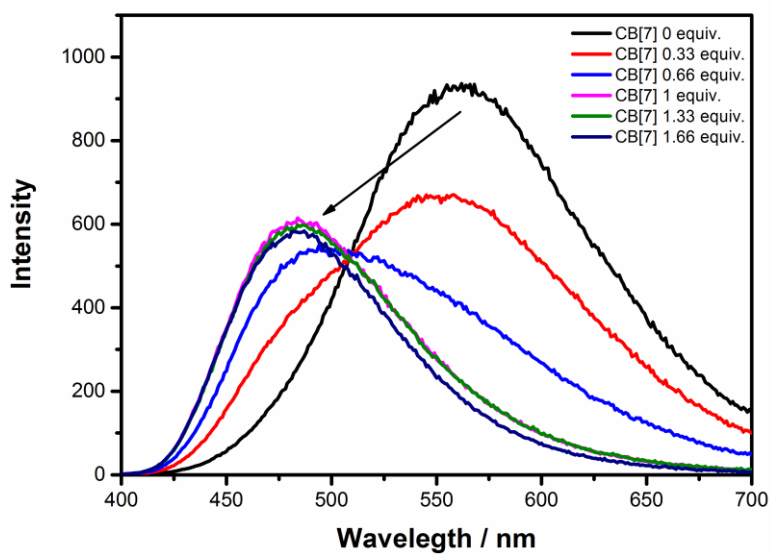
(a)



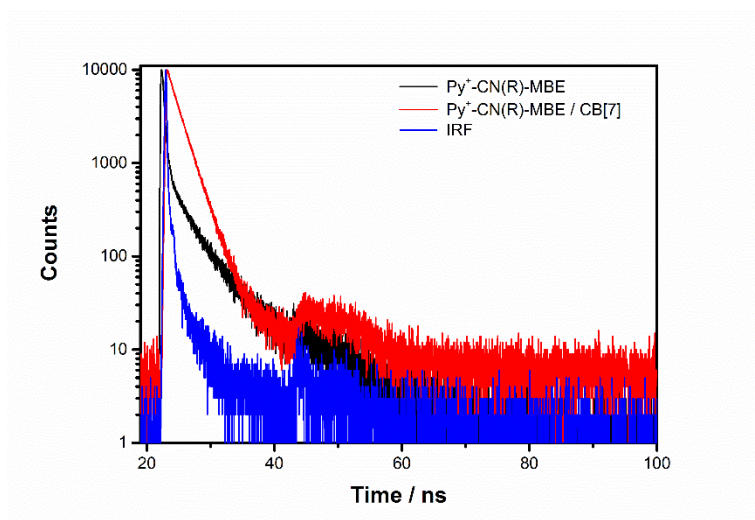
(b)



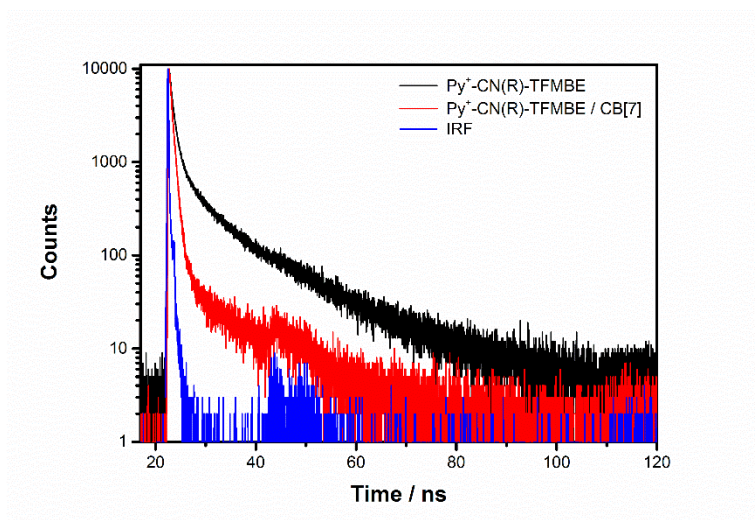
**Figure 4.5**  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-RFMBE}$ 의  $1.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액의  $\text{CB}[7]$  농도증가에 따른 (a) 흡광 스펙트럼. (b) 형광 스펙트럼.



**Figure 4.6**  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-RFMBE}$ 의  $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$  수용액의  $\text{CB}[7]$  농도증가에 따른 형광 스펙트럼.



**Figure 4.7**  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ 와  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE/CB[7]}$  복합체  $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액의 TCSPC 발광붕괴 스펙트럼.



**Figure 4.8**  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$ 와  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE/CB[7]}$  복합체  $1.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액의 TCSPC 발광붕괴 스펙트럼.

**Table 4.2** Py<sup>+</sup>-CN(R)-MBE, Py<sup>+</sup>-CN(R)-MBE/CB[7] 복합체, Py<sup>+</sup>-CN(R)-TFMBE, Py<sup>+</sup>-CN(R)-TFMBE/CB[7] 복합체 수용액의 광학적 특성.

	$\lambda_{\text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{emi}}$ [nm]	$\Phi_{\text{F}}$	$\tau_{\text{F}}$ [ns]	$K_{\text{r}}/10^7$ [S] <sup>-1</sup>	$K_{\text{nr}}/10^7$ [S] <sup>-1</sup>
Py <sup>+</sup> -CN(R)-MBE	365	590	0.04	2.43	1.65	39.50
Py <sup>+</sup> -CN(R)-MBE/CB[7]	370	560	0.49	1.73	28.32	29.48
Py <sup>+</sup> -CN(R)-TFMBE	360	510	0.20	1.32	15.15	60.61
Py <sup>+</sup> -CN(R)-TFMBE/CB[7]	365	490	0.20	0.53	37.74	150.94

## 4.4 결론

본 연구에서는 양친매성 사이아노스틸벤의 사이아노기의 위치를 바꾸어  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$  분자를 개발하였다.  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ 와  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$  분자들은 L 형태가 AIEE 특징을 가지는 것과 반대로 농도소광현상을 나타내었다. 완전히 녹인 ethanol 용액에서는 R 형태 분자들은 매우 높은 PLQY를 가지고 L 형태는 매우 낮은 PLQY를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 추가적으로  $-\text{CF}_3$ 기의 도입에 따른 파우더상태에서의 PLQY 증진효과를 R 형태에서도 살펴볼 수 있었다. 이를 통해 양친매성 사이아노스틸벤에 사이아노기의 위치에 따라서는 고립된 상태의 PLQY를 조절하고  $-\text{CF}_3$ 기의 도입에 따라서는 파우더 상태의 PLQY를 조절할 수 있었다.  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ 과  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$ 은 CB[7]을 투입하면 1:1의 몰비로 결합하여 피리디늄부분을 CB[7]이 감싸는 형태의 초분자 양친매성물질이 된다. 이와 함께 단량체형태로 유도되면서 고립된 상태가 되어 형광이 증진되는 특징을 나타낸다. 위 연구는 생체응용가능성인 높은 양친매성 사이아노스틸벤에 사이아노기의 위치를 바꾸어 각각의 작용기들의 역할을 파악할 수 있었다. 또한 독특한 형광특징을 얻을 수 있어서 생체응용가능성을 더 높이기 위한 분자디자인에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 4.5 참고문헌

1. B.-K. An, S.-K. Kwon, S.-D. Jung, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14410.
2. B.-K. An, J. Gierschner, S. Y. Park, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 544.
3. J. Gierschenr, S. Y. Park, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 5818.
4. S. Shin, S. H. Gihm, C. R. Park, S. Kim, S. Y. Park, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3288.
5. H.-J. Kim, D. R. Whang, J. Gierschner, S. Y. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, DOI: 10.1002/anie.201609699.
6. S.-J. Yoon, J. W. Chung, J. Gierschner, K. S. Kim, M.-G. Choi, D. Kim, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13675.
7. S.-J. Yoon, S. Varhese, S. K. Park, R. Wannemacher, J. Gierschner, S. Y. Park, *Adv. Optical Mater.* **2013**, *1*, 232.
8. S. E. Dottinger, M. Hanack, J. L. Segura, E. Steinhuber, M. Hohloch, A. Tompert, D. Oelkrug *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 233.
9. S.-J. Yoon, S. Y. Park, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8338.
10. S. May, A. Ben-Shaul, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 630.

## Chapter 5. CB[8] 도입에 따른 양친매성 사이아노스틸벤의 광학적 성질변화 및 응용

### 5.1 서론

사이아노스틸벤 분자가 응집된 상태에서 높은 형광성을 나타내는 원리 중 하나가 J-응집체 형성선택이다. 사이아노스틸벤이 AIEE 특징을 가진다고 처음 보고한 논문에서도 J-응집체를 선호한다.<sup>1</sup> 보고된 사이아노스틸벤은 J-응집체의 특징인 적색이동한 흡수와 형광증가 특성이 나타난다. 사이아노스틸벤은 사이아노기를 가지고 있어 H-응집체 형태의  $\pi$ - $\pi$  적층을 막는 역할을 하여 스틸벤과 다르게 J-응집체를 선호한다. 따라서 다양한 사이아노스틸벤 분자들이 J-응집체 형성을 기반으로 높은 형광성을 나타냈다.<sup>2</sup> 최근, 양이온으로 치환한 사이아노스틸벤을 이용하여 0.91의 PLQY를 가지는 수용성 초분자 고분자가 보고되었다.<sup>3</sup> (Figure 5.1) 보고된 초분자 고분자는 친수성 사이아노스틸벤에 포함된 2개의 1-메틸피리디늄을 CB[8]으로 감싸 연결시킨다. 친수성 물질 단독으로는 구조를 형성하지 못하여 낮은 PLQY를 가지지만 CB[8]으로 J-응집체 초분자 고분자가 만들어지면서 높은 PLQY를 가지게 된다. 위와 같이 지금까지 보고된 다양한 사이아노스틸벤들의 J-응집체들은 모두 여러 분자가 head-to-tail로 결합하면서 J-응집체를 형성한 것이다. 하지만, 단 2개의 사이아노스틸벤 분자만으로 J-응집체

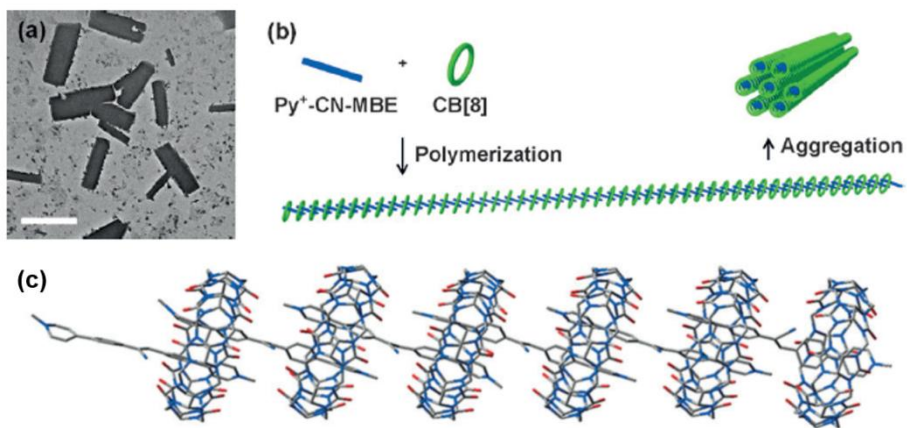


이합체 형성에 관한 연구는 보고되지 않았으며 2개의 사이아노스틸벤이 J-형태로 응집된 이합체에서 J-응집 특성이 나타나는지에 대한 연구가 진행되지 못하였다.

J-응집체는 높은 형광성과 좋은 색 순도를 가지고 있어 OFET, 형광센서, 감광제 등의 역할로 많은 관심을 받고 있다.<sup>4</sup> 따라서 새로운 기능성물질을 만들기위해 구조특성과 J-응집체 물질특성 사이 관계를 파악하기 위해 많은 노력이 이루어져왔다. 정확한 구조를 파악하기 위해서 고립된 상태에서 형성된 J-응집체의 특성을 관찰하는 것은 중요하다.<sup>5</sup> 하지만 공유결합으로 J-응집체를 형성한다면 물질을 연결해주는 연결기가 물질특성에 영향을 미칠 수 있다. 또한, 합성과정이 길어져 다양한 물질들의 특징을 알아보기에는 한계점을 가진다. 최근들어, CB[8]이 2개의 guest을 감쌀 수 있는 특징으로 이합체형성 논문들이 보고되었다. 특히 2014년도를 시작으로 CB[8]을 이용한 J-응집 이합체 형성을 보고하였다.<sup>6</sup> 최근 들어서도 CB[8]과 형광체를 결합해 J-응집 이합체를 형성하고 형광특징을 알아보는 연구가 이루어졌다.<sup>7</sup> 하지만 사이아노스틸벤분자에 대해서는 고립된 J-응집 이합체가 보고되지 않아 이에 대한 연구가 필요하다.

단 2개의 분자만으로 J-형태로 응집되는 고립된 이합체를 형성하기 위해서는 CB[8]이 2개의 분자만 연결해야 한다. J-응집체 형태로 복합체가 형성하도록 분자를 설계하기 위해서는 2개의 1-메틸 피리디늄을 CB[8]으로 연결하고 다른 부분에는 결합하지 않는 분자형태가 필요하다. 따라서 본 연구에 사용한 분자는 기존 **Chapter 2, Chapter 3, Chapter 4**에서 보고한 분자 형태가 위 조건을

만족하여  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$ 를 선정하였다. 위 4종류의 분자에 CB[8]를 도입하여 분자특성변화를 평가하고자 한다. 2개의 1-메틸 피리디늄을 CB[8]이 감싸 2개의 분자를 연결한 복합체를 형성하는지 확인하고자 한다. 형성된 복합체가 J-응집체의 광학적특성을 가지는지 확인하고 광학적특성 변화를 활용하여 형광센서로서 응용 가능성을 제시하고자 한다. 추가로 물질 단독 특성, CB[7]에 의한 특성변화와 CB[8]에 의한 특성변화를 정리하여 하나의 사이아노스틸벤 분자에 초분자적 접근을 통해 3가지 상태를 얻고자 한다.



**Figure 5.1** (a) 초분자 고분자의 TEM 이미지. (b)  $\text{CB}[8]$ 에 의한 초분자 고분자형성 모식도. (c) 초분자 고분자의 최적화 구조.<sup>3</sup>

## 5.2 실험

### 5.2.1 일반적인 방법

본 실험에 사용한  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$  분자들은 기존에 사용한 물질을 추가정제 없이 사용하였다. CB[8]은 Sigma-Aldrich에서 구매하였으며 오븐에 하루 이상 둔 다음 사용하였다. 모든 수용액을 만들 때는 각 농도에 맞는 마이크로피펫을 사용하였으며 유리병에서 충분한 소니케이션과 열을 가해준 뒤 상온으로 식혀 사용하였다.

### 5.2.2 물질 특성 평가

복합체 형성확인에는 MALDI-TOF와 ESI-MS를 통해 분석하였다. MALDI-TOF는 MALDI TOF-TOF 5800 System을 사용하였고 ESI-MS는 Thermo Finnigan, LCQ를 사용하였으며 추가칼럼 없이 직접 주사하여 사용하였다.

분광학적 특성평가는 다음과 같다. 흡광 스펙트럼은 Shimadzu, UV-1650 PC spectrometer을 이용하여 250nm에서 700nm까지 측정하였다. 발광 스펙트럼은 Varian, Cary Eclipse 형광분광광도계와 Photo Technology International, Felix32 QM-40 형광분광광도계를 사용하였다. PLQY는 Photo Technology International, Felix32 QM-40 형광분광광도계와 적분구 Lasphere Co., 600 diameter을 이용하여 절대값으로 측정하였다. TCSPC실험은 FluoTime200 spectrometer (PicoQuant), PicoHarp300 TCSPC board (PicoQuant), PMA182

photomultiplier (PicoQuant)을 사용했다. 여기빔은 377nm의 laser을 사용하였다. 자료분석은 PicoQuant Fluofit 소프트웨어를 사용하였다.

## 5.3 결과 및 논의

### 5.3.1 복합체 형성

$\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$  분자들은 guest로 사용되어 수용액상에서 CB[8]와  $\text{CB[8]:guest} = 1:2$  몰비의 복합체를 형성할 것이다. 복합체 형태는 2개의 1-메틸 피리디늄을 CB[8]이 감싼 형태가 될 것이라 예상할 수 있다.<sup>3</sup> 복합체 형성 확인을 위해 Job plot, MALDI-TOF, ESI-MS 등 다양한 방법을 사용하였다.

**Figure 5.2 (a)**는 전체농도  $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$ 에서 CB[8]의 비율을 바꾸면서 상대적인 형광세기를 나타낸 Job plot이다. Job plot을 통해 guest의 비율이 0.66을 가질 때 최대값을 가져  $\text{CB[8]:Py}^+\text{-CN(L)-MBE} = 1:2$  몰비의 복합체를 형성하는 것을 확인하였다. **Figure 5.2 (b)**는  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 에 과량의 CB[8]을 넣은 수용액을 MALDI-TOF를 통해서 복합체형성을 확인 하였다. 1089.4723의 피크는  $\text{CB[8]:Py}^+\text{-CN(L)-MBE} = 2:1$  복합체에 해당하는 피크이다.  $(\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE})_2/\text{CB[8]}$  복합체 형성함을 확인할 수 있다. 추가로, 1716.6200에서 피크가  $\text{CB[8]:Py}^+\text{-CN(L)-MBE} = 1:1$  복합체 피크를 나타내지만 이온화가 되면서 복합체가 떨어져 나갔다고 해석할 수 있다.

$\text{D}_2\text{O}$ 에서  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 와  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 의 용해도가 NMR을 찍기에 충분하지 않아 친수성 부분을 따로 떼어내 화합물 **6**을 이용하여  $^1\text{H}$  NMR측정하였다. **Figure 5.3**은 화합물 **6**의 방향족부분의

피크를 확인할 수 있다. CB[8]의 당량에 따라 NMR 피크가 전이하는 것을 확인할 수 있으며 피크가 넓어지는 것을 확인할 수 있다. 따라서 1-메틸 피리디늄을 CB[8]이 감싼다고 해석할 수 있다. 0.5당량과 1당량에서 피크전이가 일어나지 않고 동일한 것을 통해서  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 가 CB[8]과  $\text{host:guest} = 1:2$  몰 비율로 복합체형성함을 알 수 있다.

**Figure 5.4 (a)**는 전체농도  $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$ 에서 CB[8]의 비율을 바꾸면서 상대적인 흡광도를 나타낸 Job plot이다. Guest의 비율이 0.66을 가질 때 최댓값을 가져 CB[8]: $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE} = 1:2$  몰비의 복합체를 형성하는 것을 확인하였다. **Figure 5.4 (b)**는  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 에 과량의 CB[8]을 넣은 수용액을 ESI-MS를 통해서 복합체형성을 확인 하였다. 1173.5의 피크는 CB[8]: $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE} = 2:1$  복합체에 해당하는 피크이다.  $(\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE})_2/\text{CB[8]}$  복합체 형성함을 확인할 수 있다. 추가로, 1837.5에서 피크가 CB[8]: $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE} = 1:1$  복합체 피크를 나타내지만 이온화가 되면서 복합체가 떨어져 나갔다고 해석할 수 있다.

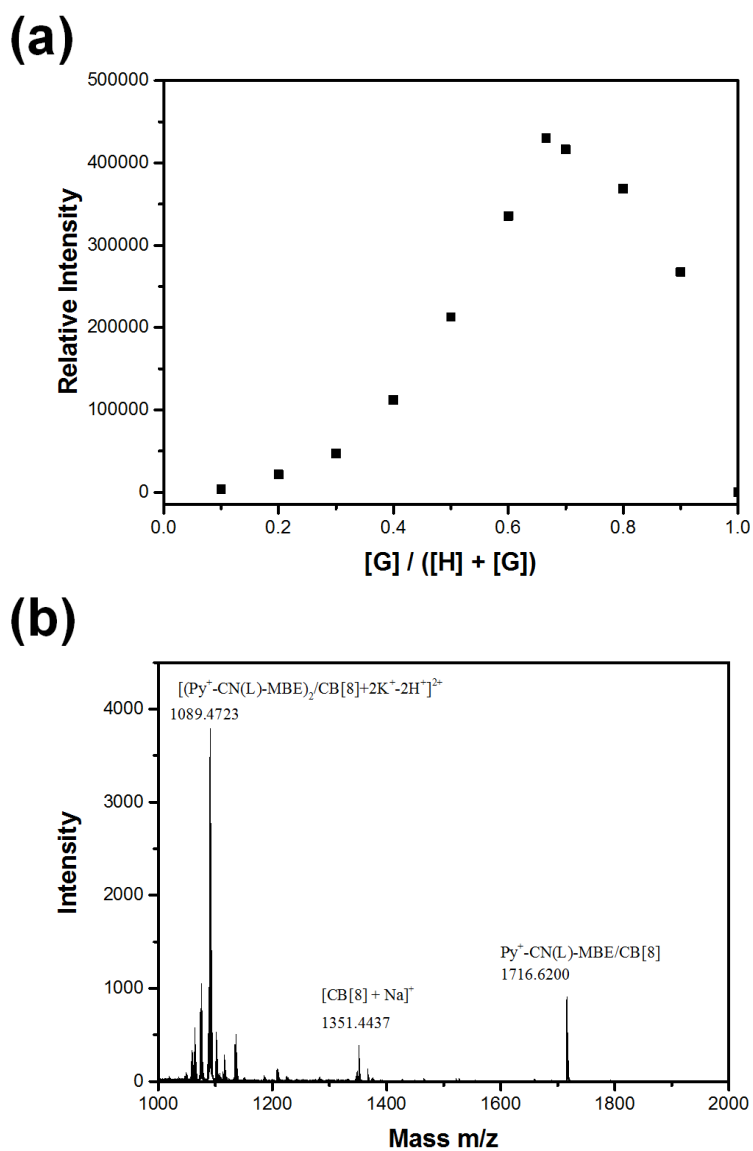
**Figure 5.5 (a)**는 전체농도  $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$ 에서 CB[8]의 비율을 바꾸면서 상대적인 흡광도를 나타낸 Job plot이다. Guest의 비율이 0.66을 가질 때 최댓값을 가져 CB[8]: $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE} = 1:2$  몰비의 복합체를 형성하는 것을 확인하였다. **Figure 5.5 (b)**는  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ 에 과량의 CB[8]을 넣은 수용액을 MALDI-TOF를 통해서 복합체형성을 확인 하였다. 1089.4677의 피크는 CB[8]: $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE} = 2:1$  복합체에 해당하는 피크이다.  $(\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE})_2/\text{CB[8]}$  복합체 형성함을 확인할 수 있다. 추가로, 1716.6117에서 피크가

CB[8]:Py<sup>+</sup>-CN(R)-MBE = 1:1 복합체 피크를 나타내지만 이온화가 되면서 복합체가 떨어져 나갔다고 해석할 수 있다.

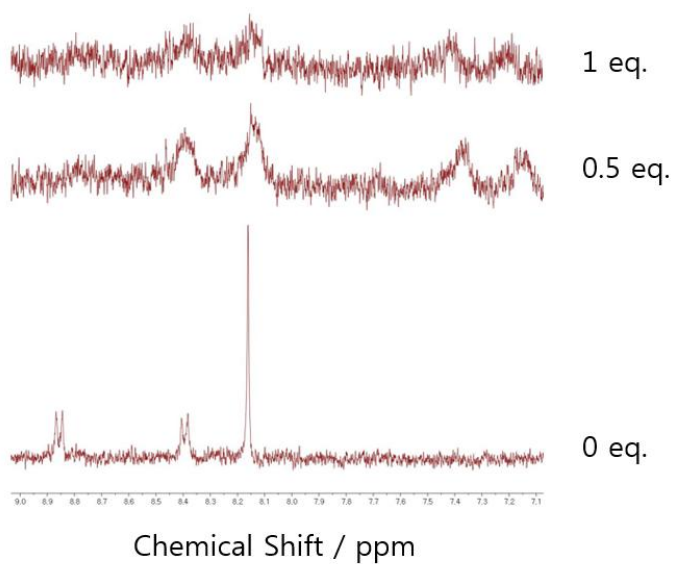
**Figure 5.6 (a)**는 전체농도  $1.0 \times 10^{-5}\text{M}$ 에서 CB[8]의 비율을 바꾸면서 상대적인 흡광도를 나타낸 Job plot이다. Guest의 비율이 0.66을 가질 때 최대값을 가져 CB[8]:Py<sup>+</sup>-CN(R)-TFMBE = 1:2 몰비의 복합체를 형성하는 것을 확인하였다. **Figure 5.6 (b)**는 Py<sup>+</sup>-CN(R)-TFMBE에 과량의 CB[8]을 넣은 수용액을 ESI-MS를 통해서 복합체형성을 확인 하였다. 1174.3의 피크는 CB[8]:Py<sup>+</sup>-CN(R)-MBE = 2:1 복합체에 해당하는 피크이다. (Py<sup>+</sup>-CN(R)-TFMBE)<sub>2</sub>/CB[8] 복합체 형성함을 확인할 수 있다. 추가로, 1838.5에서 피크가 CB[8]:Py<sup>+</sup>-CN(R)-TFMBE = 1:1 복합체 피크를 나타내지만 이온화가 되면서 복합체가 떨어져 나갔다고 해석할 수 있다.

위 방법들을 통하여 Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE, Py<sup>+</sup>-CN(L)-TFMBE, Py<sup>+</sup>-CN(R)-MBE, Py<sup>+</sup>-CN(R)-TFMBE 분자들이 CB[8]과 host:guest = 1:2 몰 비율로 복합체를 형성함을 알 수 있었다. 2개의 1-메틸 피리디늄을 CB[8]이 감싼 형태로 초분자 복합체를 형성함을 확인할 수 있었다. 형성된 2개의 사이아노스틸벤 복합체 구조는 J-응집체와 유사하게 분자길이 절반에 해당되는 길이가 겹쳐지는 특징을 가진다.

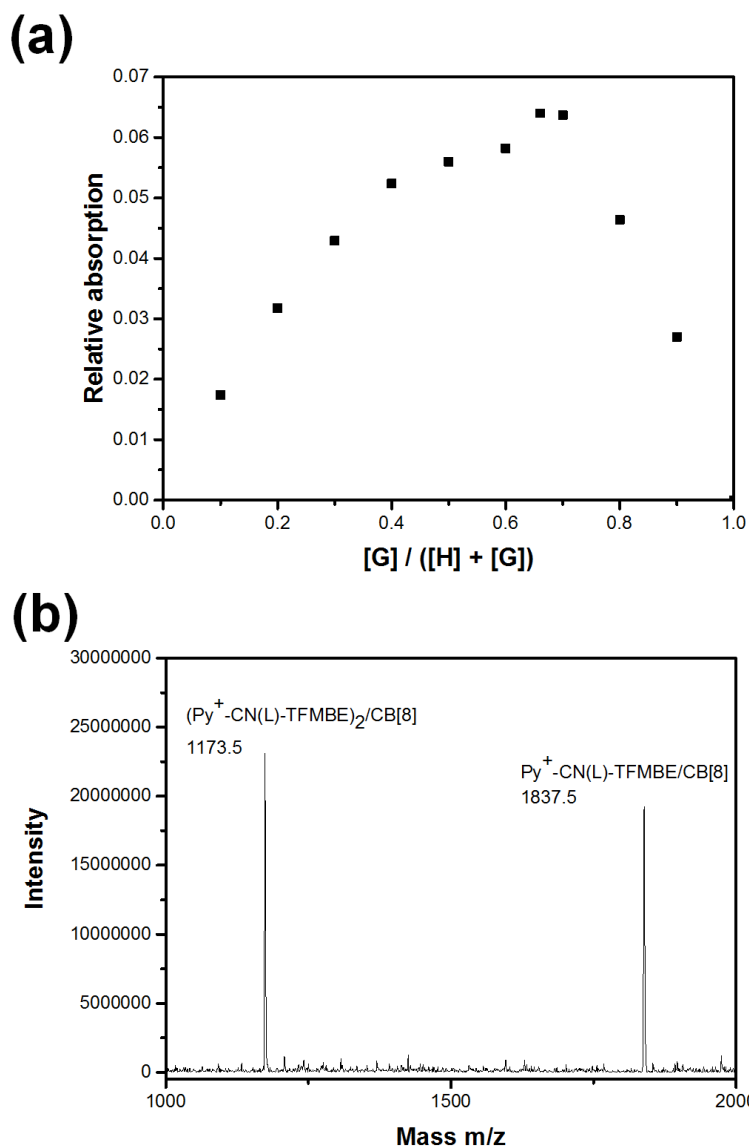




**Figure 5.2**  $\text{Py}^+-\text{CN}(\text{L})-\text{MBE}$  수용액에서 (a)  $\text{CB}[8]$  투입에 따른 상대적인 형광세기의 Job plot. (b)  $\text{CB}[8]$  투입 후의 MALDI-TOF.

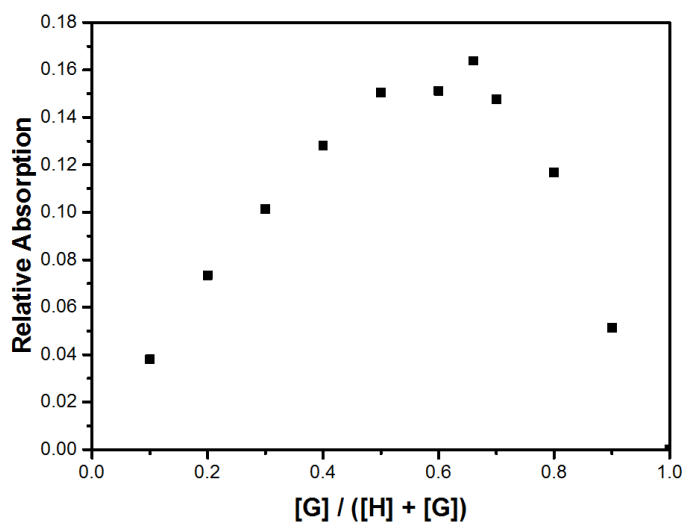


**Figure 5.3** 친수성부분을 분리한 화합물 **6**의 D<sub>2</sub>O 용액상 CB[8] 당량증가에 따른 <sup>1</sup>H NMR.

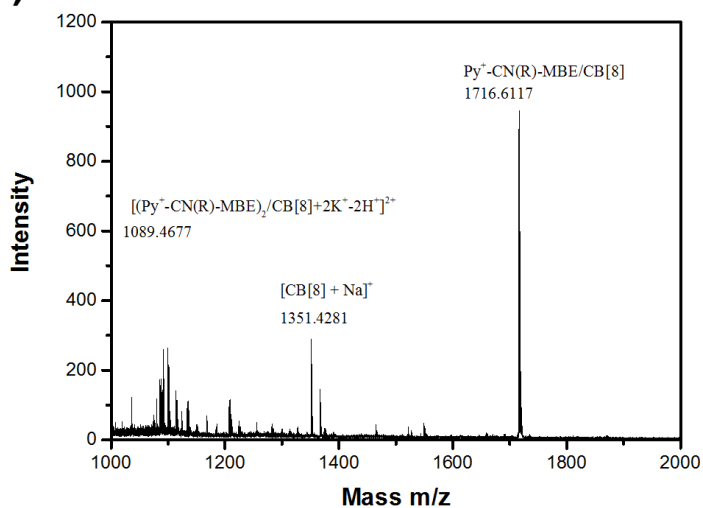


**Figure 5.4**  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$  수용액에서 (a)  $\text{CB}[8]$  투입에 따른 상대적인 흡광도의 Job plot. (b)  $\text{CB}[8]$  투입 후의 ESI-MS.

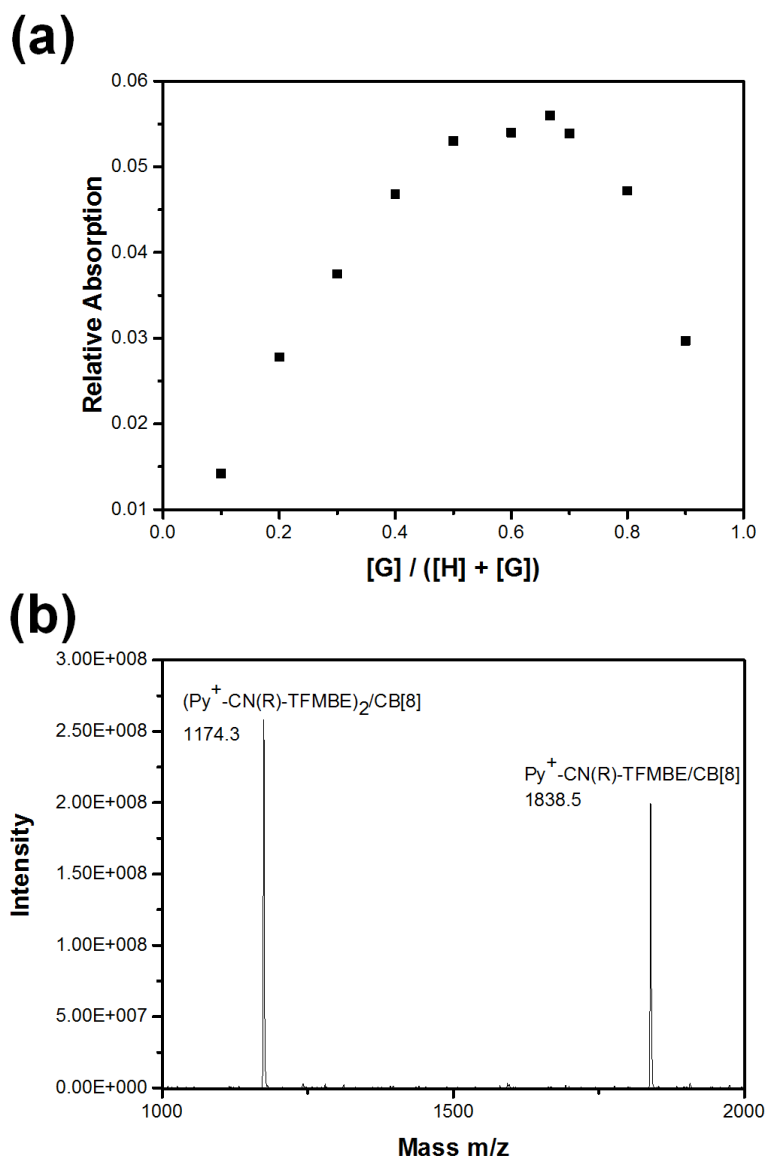
(a)



(b)



**Figure 5.5**  $\text{Py}^+-\text{CN(R)-MBE}$  수용액에서 (a)  $\text{CB}[8]$  투입에 따른 상대적인 흡광도의 Job plot. (b)  $\text{CB}[8]$  투입 후의 MALDI-TOF.



**Figure 5.6**  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$  수용액에서 (a)  $\text{CB}[8]$  투입에 따른 상대적인 흡광도의 Job plot. (b)  $\text{CB}[8]$  투입 후의 ESI-MS.

### 5.3.2 광학적 특성

**Figure 5.7**는  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$  수용액에  $\text{CB}[8]$ 투입에 따른 흡광 스펙트럼과 형광스펙트럼을 나타냈다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$  수용액은 363nm의 최대흡수파장을 가진다.  $\text{CB}[8]$ 을 투입할수록 최대흡수파장이 적색이동한다. 형광스펙트럼은 급격하게 형광이 증진되는 것을 볼 수 있다. 이에 따라 PLQY이 0.03에서 0.40으로 급격히 증진하였고 발광성 복사과정은 증가하고 비발광성 복사과정은 감소하였다. 이는 J-응집체의 광학적성질에 해당된다. 고립되게 존재하는 복합체가 J-응집체의 특성을 얻을 수 있었다. 따라서 형성된 복합체는 J-응집 이합체가 형성되었다고 해석할 수 있다. 이합체가 형성되면서 흡수할 수 있는 능력이 감소하였고 형광은 응집되면서 적색이동한다고 해석하였다. 추가로,  $\text{CB}[8]$ 에 의해 J-응집 이합체가 되면 친수성부분이 중앙에 있고 소수성부분이 노출되어 수용액상에서 안정한 응집구조를 형성하지 못한다.

**Figure 5.8**은  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$  수용액에  $\text{CB}[8]$ 투입에 따른 흡광 스펙트럼과 형광스펙트럼을 나타냈다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$  수용액은 355nm의 최대흡수파장을 가진다.  $\text{CB}[8]$ 이 투입될수록 최대흡수파장이 적색이동하여 370nm의 최대흡수파장을 가진다. 최대발광파장이 청색이동하며 형광세기가 증진된다. 이에 따라 PLQY이 0.42에서 0.59로 증진하였고 발광성 복사과정은 증가하고 비발광성 복사과정은 감소하였다. 이는 J-응집체의 광학적성질에 해당된다. 따라서 고립된 J-응집 이합체를 통해서 J-응집체의 특성을 얻을 수 있었다. 흡광도가  $\text{CB}[8]$ 에 의해 증가하는 이유와 형광이 청색이동하는 이유는 많은 분자가 강하게 응집한 리본구조가 J-응집

이합체 보다 더 적색이동된 발광을 보이고 흡수를 상대적으로 못한다고 해석할 수 있다. 마찬가지로 CB[8]에 의해 복합체가 형성되면 수용액상에서 응집구조를 안정적으로 형성하지 못한다.

**Figure 5.9**는  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$  수용액에 CB[8]투입에 따른 흡광 스펙트럼과 형광스펙트럼을 나타냈다.  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$  수용액은 365nm의 최대흡수파장을 가진다. CB[8]이 투입될수록 최대흡수파장이 적색이동하여 375nm의 최대흡수파장을 가진다. 형광의 세기는 증진되어 PLQY이 0.04에서 0.07로 증진하였다. 마찬가지로 이러한 광학적 성질은 J-응집체의 광학적성질에 해당된다. 따라서 고립된 J-응집 이합체를 통해서 J-응집체의 특성을 얻을 수 있었다. 발광성 복사과정은 증가하고 비발광성 복사과정은 감소한 것은 PLQY이 증가했다는 결과와 일치하는 결과이다. 추가적으로  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ 는 나노파티클의 구조를 형성하며 농도가 높아질수록 선모양의 구조를 형성하는 것을 확인하였다. CB[8]이 투입되면 수용액상에서 불안정해져 구조를 형성하지 못한다.

**Figure 5.10**는  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$  수용액에 CB[8]투입에 따른 흡광 스펙트럼과 형광스펙트럼을 나타냈다.  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$  수용액은 360nm의 최대흡수파장을 가진다. CB[8]이 투입될수록 최대흡수파장이 적색이동하여 375nm의 최대흡수파장을 가진다. 형광의 세기는 증진되어 PLQY이 0.20에서 0.60으로 증진하였다. 마찬가지로 이러한 광학적 성질은 J-응집체의 광학적성질에 해당된다. 따라서 고립된 J-응집 이합체를 통해서 J-응집체의 특성을 얻을 수 있었다. 추가적으로 CB[8] 복합체를 형성하면 안정적인

응집구조를 형성하지 못한다.

**Figure 5.11**은  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 와  $(\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE})_2/\text{CB}[8]$  복합체 수용액에서의 TCSPC 데이터를 나타내었다. CB[8]의 투입에 따라 발광수명이 증감함을 확인할 수 있다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 은 원형의 나노입자를 형성하고 있다가 J-응집 이합체로 변환된 것이다. 원형의 나노입자는 강한 응집이 되어 있지 않은 상태였다가 응집이 되어 발광수명이 증가하게 된다.

**Figure 5.12**은  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 와  $(\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE})_2/\text{CB}[8]$  복합체 수용액에서의 TCSPC 데이터를 나타내었다. 마찬가지로 CB[8]의 투입에 따라 발광수명이 증감함을 확인할 수 있다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 는 강한 응집체를 형성하여 상대적으로 높은 발광수명을 가지고 있었다. J-응집 이합체로 변환이 되면서 분자가 재배열되면서 발광수명의 변화가 나타났다. 리본구조와 J-응집 이합체 모두 강한 상호작용으로 구조를 형성하고 있어 CB[8]투입에 따라 큰 발광수명 변화가 나타나지 못했다.

**Figure 5.13**은  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ 와  $(\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE})_2/\text{CB}[8]$  복합체 수용액에서의 TCSPC 데이터를 나타내었다. CB[8]의 투입에 따라 발광수명이 증감함을 확인할 수 있다.  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ 은 CB[8]이 분자 2개를 묶어 J-응집 이합체가 형성되면서 강한 응집이 되어 발광수명이 증가하게 된다고 해석할 수 있다.

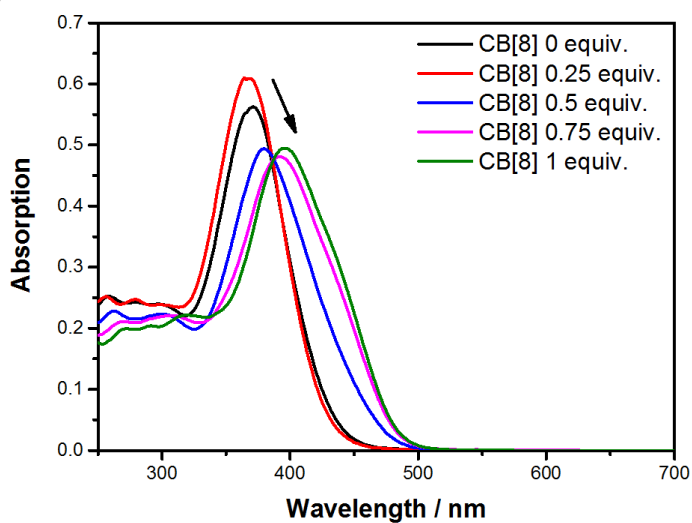
**Figure 5.14**은  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$ 와  $(\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE})_2/\text{CB}[8]$  복합체 수용액에서의 TCSPC 데이터를 나타내었다. CB[8]의 투입에 따라 발광수명이 증감함을 확인할 수 있다.  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ 은 CB[8]이 분자 2개를 묶어 J-응집 이합체가 형성되면서 강한 응집이



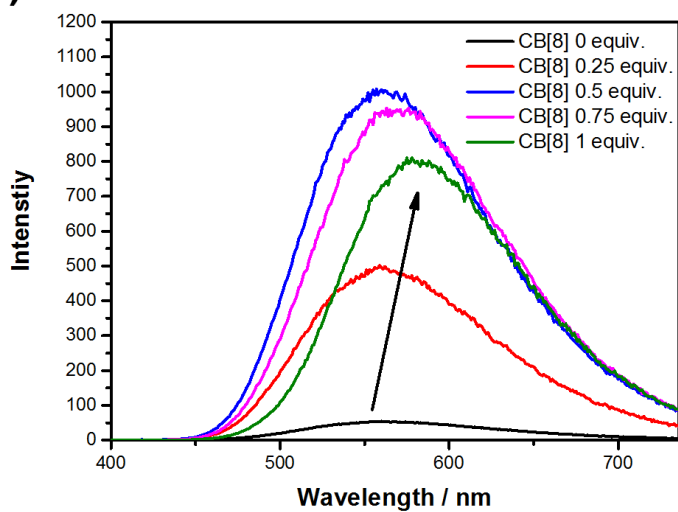
되어 발광수명이 증가하게 된다고 해석할 수 있다.

$\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$  분자들에 CB[8]도입하여 J-응집 이합체를 형성시켰다. 이와 동시에 광학적 특성변화가 나타났다. 위에서 연구한 CB[8]에 의한 광학적 성질 변화를 **Table 5.1**에 정리하였다. 총 4종류의 분자 모두 최대흡수파장 적색이동과 형광증진의 특징을 나타냈다. 이는 J-응집체의 광학적 성질과 일치하는 결과로서 단 2개의 사이아노스틸벤 분자가 J-응집 이합체가 형성되면 J-응집 특성이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

(a)

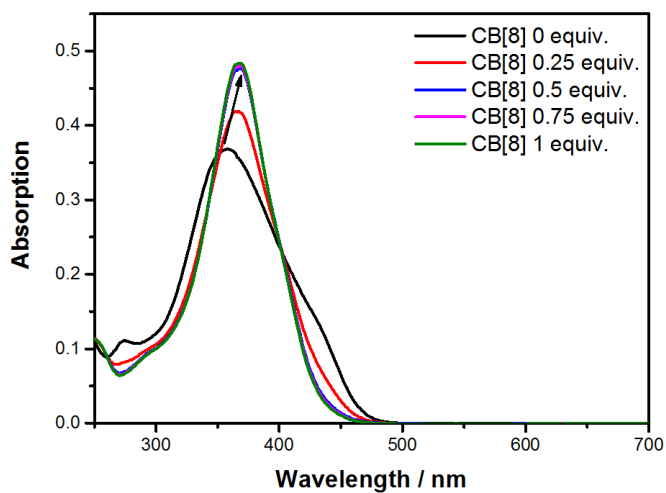


(b)

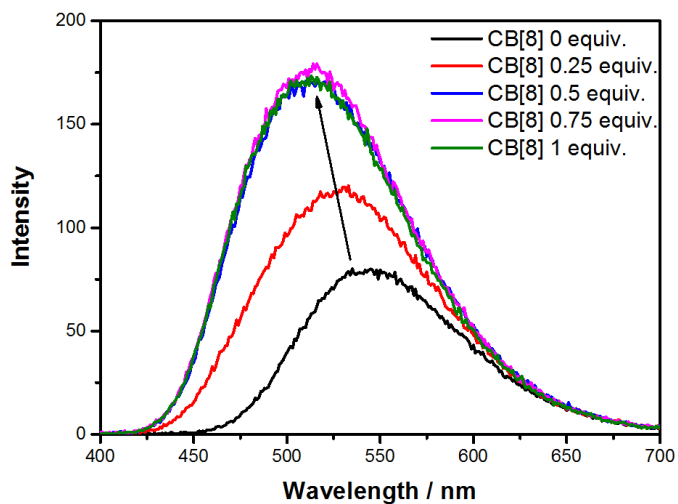


**Figure 5.7**  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 의  $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액에서  $\text{CB}[8]$  투입에 따른 (a) 흡광 스펙트럼. (b) 형광 스펙트럼.

(a)

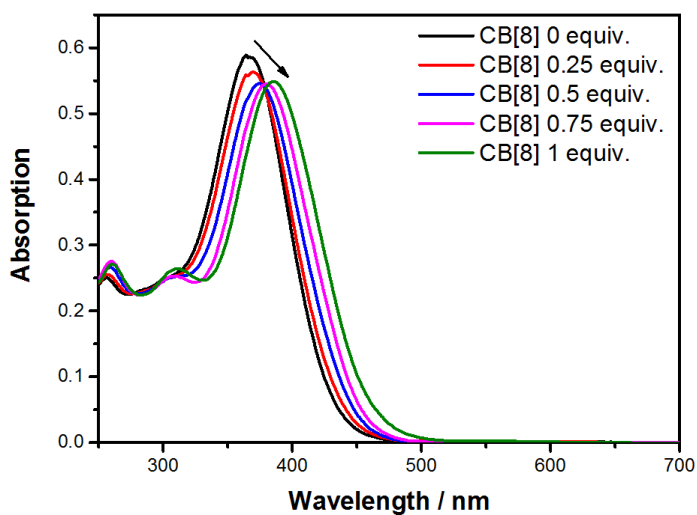


(b)

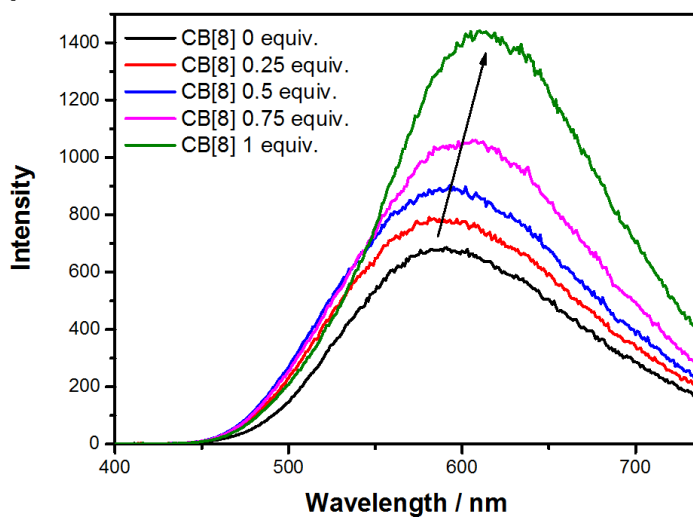


**Figure 5.8**  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 의  $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액에서  $\text{CB}[8]$  투입에 따른 (a) 흡광 스펙트럼. (b) 형광 스펙트럼.

(a)

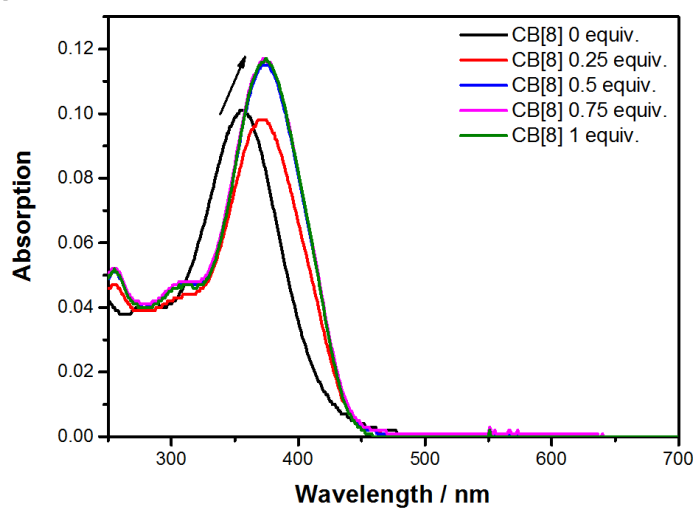


(b)

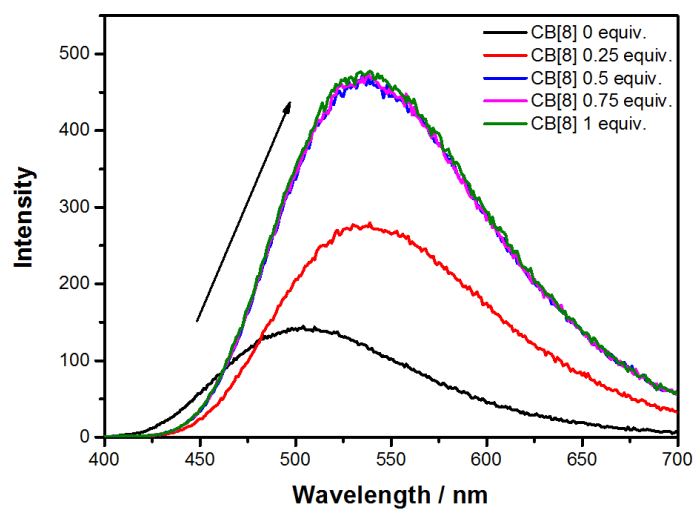


**Figure 5.9**  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ 의  $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액에서  $\text{CB}[8]$  투입에 따른 (a) 흡광 스펙트럼. (b) 형광 스펙트럼.

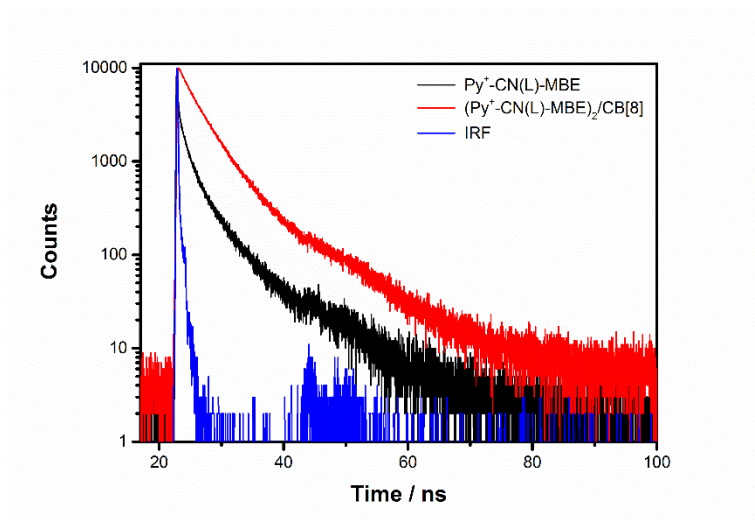
(a)



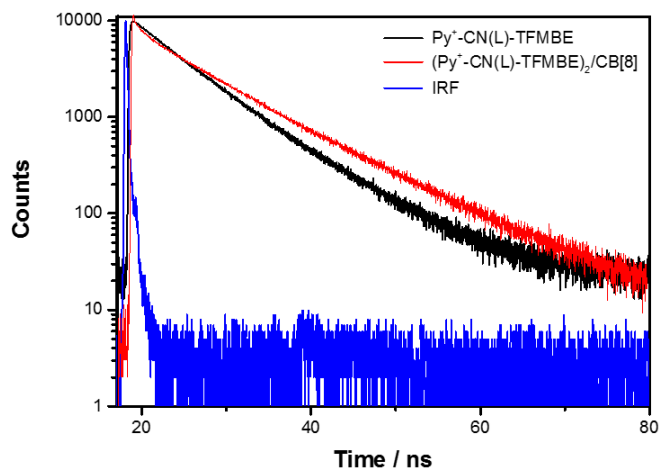
(b)



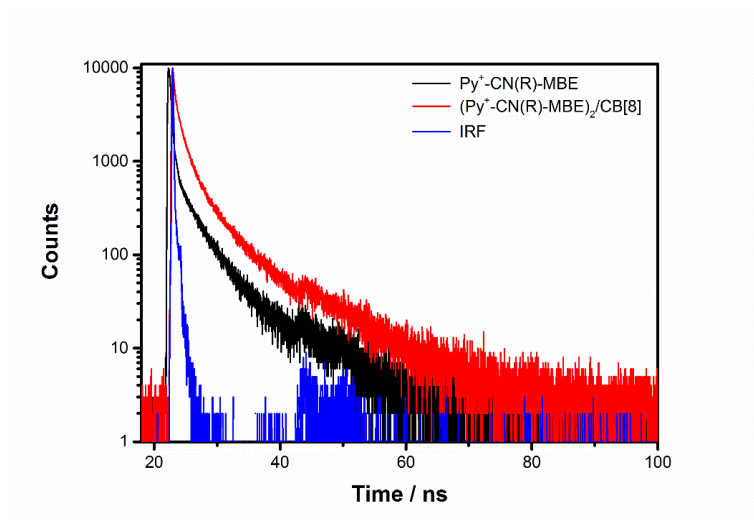
**Figure 5.10**  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$ 의  $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$  수용액에서  $\text{CB}[8]$  투입에 따른 (a) 흡광 스펙트럼. (b) 형광 스펙트럼.



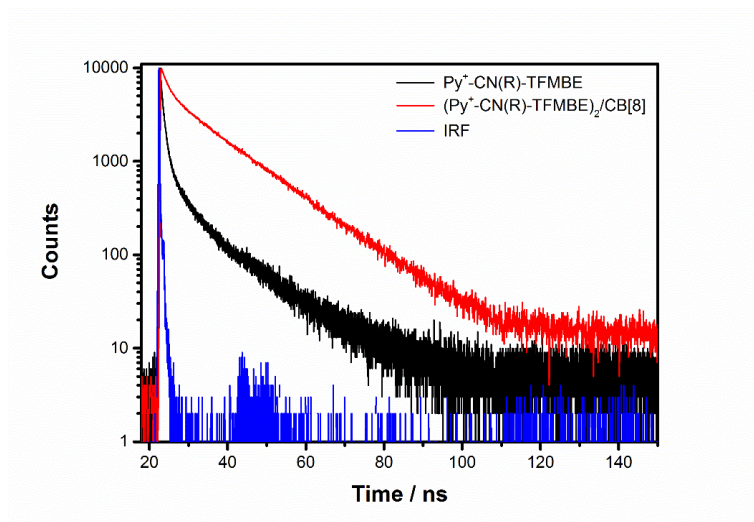
**Figure 5.11**  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 와  $(\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE})_2/\text{CB[8]}$  복합체  $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액의 TCSPC 발광붕괴 스펙트럼.



**Figure 5.12**  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 와  $(\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE})_2/\text{CB[8]}$  복합체  $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액의 TCSPC 발광붕괴 스펙트럼.



**Figure 5.13**  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ 와  $(\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE})_2/\text{CB}[8]$  복합체  $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액의 TCSPC 발광붕괴 스펙트럼.



**Figure 5.14**  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$ 와  $(\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE})_2/\text{CB}[8]$  복합체  $1.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액의 TCSPC 발광붕괴 스펙트럼.

**Table 5.1** Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE, (Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE)<sub>2</sub>/CB[8] 복합체, Py<sup>+</sup>-CN(L)-TFMBE, (Py<sup>+</sup>-CN(L)-TFMBE)<sub>2</sub>/CB[8] 복합체 수용액의 광학적 특성.

	$\lambda_{\text{abs}}$	$\lambda_{\text{emi}}$	$\Phi_{\text{F}}$	$\tau_{\text{F}}$	$K_{\text{r}}/10^7$	$K_{\text{nr}}/10^7$
	[nm]	[nm]		[ns]	[S] <sup>-1</sup>	[S] <sup>-1</sup>
Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE	363	560	0.02	3.82	0.52	25.66
(Py <sup>+</sup> -CN(L)-MBE) <sub>2</sub> /CB[8]	395	560	0.40	4.67	8.57	12.84
Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE	355	540	0.42	6.29	6.70	9.20
(Py <sup>+</sup> -CN(L)-TFMBE) <sub>2</sub> /CB[8]	370	510	0.59	7.20	8.19	5.70
Py <sup>+</sup> -CN(R)-MBE	365	590	0.04	2.43	1.65	39.50
(Py <sup>+</sup> -CN(R)-MBE) <sub>2</sub> /CB[8]	375	590	0.07	3.47	2.02	26.80
Py <sup>+</sup> -CN(R)-TFMBE	360	510	0.20	1.32	15.15	60.61
(Py <sup>+</sup> -CN(R)-TFMBE) <sub>2</sub> /CB[8]	375	530	0.60	9.3	6.45	4.30



### 5.3.3 응용

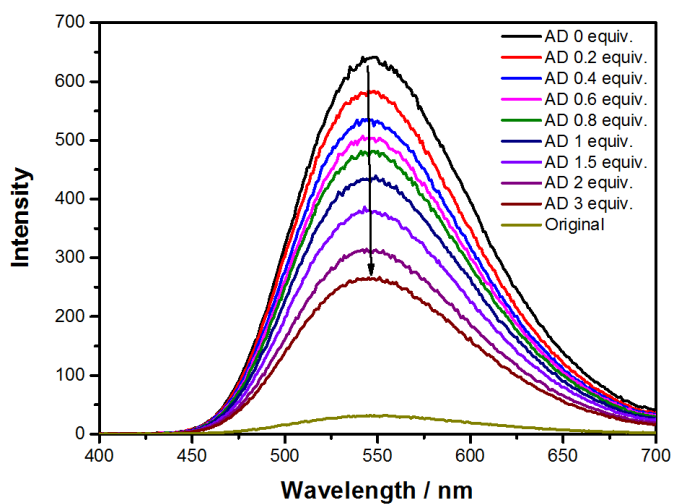
CB[8]과 사이아노스티렌분자의 상호작용은 가역적으로 결합하여 분리할 수 있다. 경쟁적인 결합을 통해 기존 CB 구멍에 있는 guest물질을 분리하고 CB은 목표물질과 결합하여 센서로 응용할 수 있다. CB[8]에 의한 센서는 CB[7]보다 수용성이 좋지 않아 상대적으로 많이 연구되지 않았지만 CB[7]과는 다른 목표물질을 가진다.<sup>8</sup> 또한 아미노산과 효소와 같은 생체물질 센서로 활용이 보고되어 충분한 응용가능성을 지니고 있다.<sup>9, 10</sup> 본 연구에서는 디자인한 4개의 분자들 모두 CB[8]에 의해 형광이 증진된다. 증진된 광학적 특징을 이용하여 목표물질을 투입하여 형광이 꺼지는 센서로 응용가능하다. 4개의 물질 중에서 CB[8]에 의해 가장 높은 차이로 형광증진이 일어나는  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 와 CB[7]에 의해 독특한 구조변화와 형광전환이 일어나는  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 를 선정하여 센서 응용가능성을 제시하였다.

CB[8]과 1-메틸 피리디늄은  $10^6 \sim 10^9 \text{ M}^{-1}$ 의 강한 결합상수를 가진다.<sup>3, 8</sup> AD 유도체들은 CB[8]과의 결합상수도  $10^9$  이상 가지는 것으로 알려져 경쟁적인 결합을 할 수 있는 물질로 AD를 선정하였다.<sup>8</sup> AD는 인플루엔자에 예방효과가 있는 항바이러스약이고 파킨슨병의 치료제로도 사용되고 있다. 따라서 AD 투입에 따른 형광변화로 약물을 찾는 센서로 응용가능하다.<sup>11</sup>

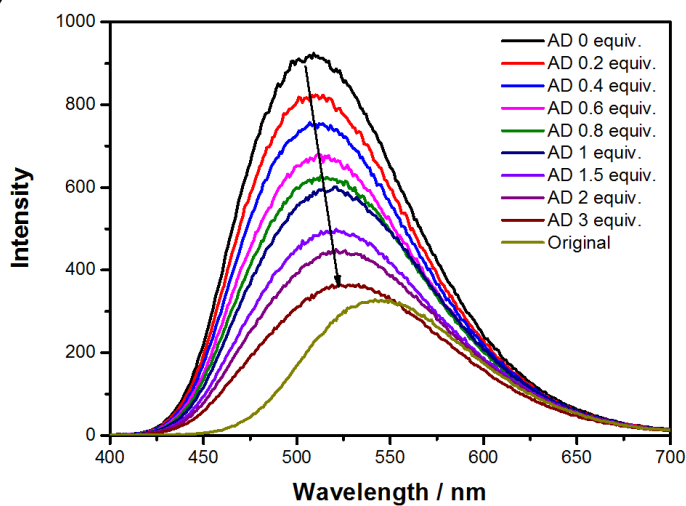
**Figure 5.15**는  $(\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE})_2/\text{CB}[8]$ ,  $(\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE})_2/\text{CB}[8]$  복합체 수용액에 AD 투입에 따른 형광 스펙트럼을 나타냈다.  $(\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE})_2/\text{CB}[8]$ 에 AD투입에 따라 형광감소를 확인할 수 있다. 이는 J-응집 이합체가 사라지고 CB[8] 구멍 안에 있는  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-}$

MBE가 나와 본래 형광세기로 되돌아오는 것을 의미한다. 따라서 AD투입에 따라서 형성된 J-응집 이합체형성이 가역적인 것을 확인할 수 있었다. 추가로, 치료제인 AD에 따라 형광이 꺼지는 센서를 보고할 수 있었다. 마찬가지로  $(\text{Py}^+-\text{CN}(\text{L})-\text{TFMBE})_2/\text{CB}[8]$ 에 AD투입에 따라 형광이 감소하는 같은 경향을 나타냈으며  $\text{Py}^+-\text{CN}(\text{L})-\text{TFMBE}$  또한 AD를 감지할 수 있는 물질로서 보고할 수 있었으며 형광차이가 더 크게 나타나 더 감도가 좋은 센서로 보고할 수 있었다.

(a)



(b)



**Figure 5.15** (a)  $(\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE})_2/\text{CB}[8]$  복합체와 (b)  $(\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE})_2/\text{CB}[8]$  복합체  $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$  수용액의 AD 투입에 따른 형광 스펙트럼.

### 5.3.4 3가지 상태

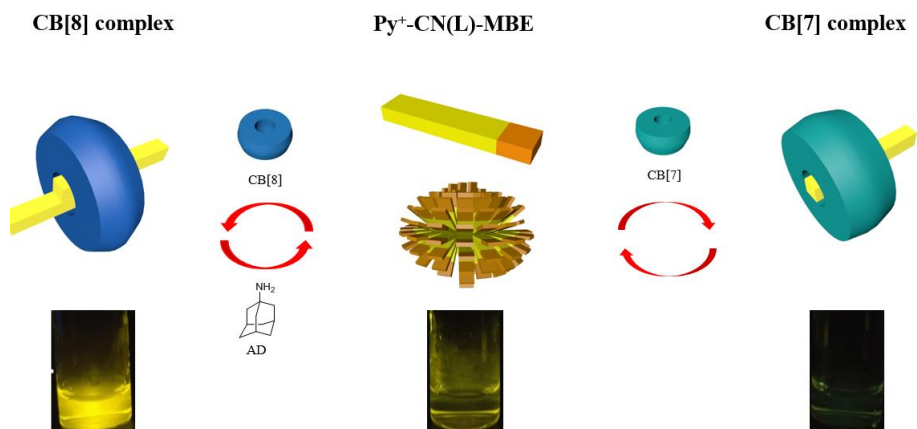
Host-guest 상호작용을 이용한 특성은 공유결합으로 이루어진 분자로는 얻기 힘든 특성을 얻을 수 있다. 또한 원하는 특성을 가지도록 합성하는데 스텝을 줄이거나 합성을 필요하지 않도록 할 수 있다. 본 연구에서는  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$ 에 CB[8] 도입을 통해 공유결합으로 합성하기 힘든 J-응집 이합체를 형성하여 독특한 특성을 나타내었다. **Chapter 2, Chapter 3, Chapter 4**에서는 CB[7]에 의하여 새로운 특성전환 시스템을 보고할 수 있었다. 이들을 종합하면 새롭게 합성한 4개의 양친매성 사이아노스틸벤 분자 각각의 물질에 CB[7], CB[8]도입으로 host-guest 상호작용을 통해 간단하게 물질단독 특성, CB[7]에 의한 특성, CB[8]에 의한 특성 각기 다른 총 3가지 상태를 얻을 수 있었다.

**Scheme 5.1**는  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 에 CB[7]과 CB[8]의 도입에 따른 응집구조변화를 모식화하였다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ 가 노란색형광을 가지는 나노입자구조를 가진다. CB[7]에 의해 나노입자가 사라지고 형광이 청색이동하며 감소한다. CB[8]에 의해 J-응집 이합체가 형성되고 형광이 급격히 증진된다.

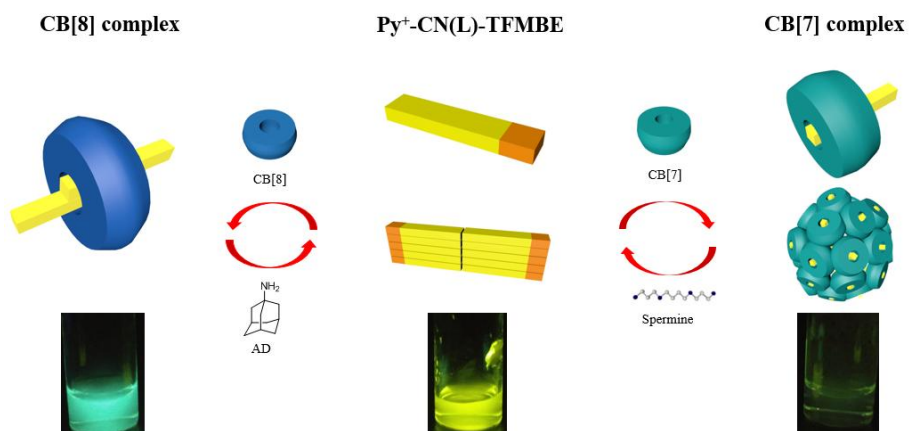
**Scheme 5.2**는  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 에 CB[7]과 CB[8]의 도입에 따른 구조변화를 모식화하였다.  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ 가 노란색형광을 가지는 리본구조를 가진다. CB[7]에 의해 원형구조로 변환되고 형광이 청색이동하며 급격히 감소한다. CB[8]에 의해 J-응집 이합체가 형성되고 형광이 증진된다.

**Scheme 5.3**은  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ 와  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$ 에 CB[7]과

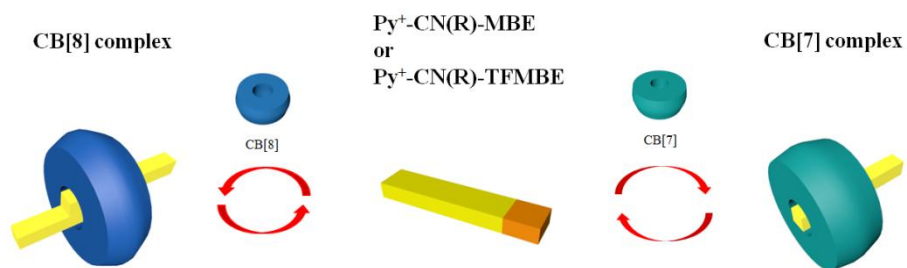
CB[8]의 도입에 따른 구조변화를 모식화하였다.  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ 와  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$  또한 물질 단독의 형광특징과 CB[7] 투입에 따른 복합체형성 및 CB[7] 복합체의 광학적특성, CB[8] 투입에 따른 복합체형성 및 CB[8] 복합체의 광학적특성을 얻을 수 있었다. 이를 통해 본 연구에서 새롭게 합성한 총 4개의 분자에 대한 초분자적 접근을 통한 각기 다른 3가지 상태를 얻을 수 있었다.



**Scheme 5.1** Py<sup>+</sup>-CN(L)-MBE에 CB[7]와 CB[8] 투입에 따른 변화 모식도.



**Scheme 5.2** Py<sup>+</sup>-CN(L)-TFMBE에 CB[7]와 CB[8] 투입에 따른 변화 모식도.



**Scheme 5.3** Py<sup>+</sup>-CN(R)-MBE와 Py<sup>+</sup>-CN(R)-TFMBE에 CB[7]와 CB[8] 투입에 따른 변화 모식도.

## 5.4 결론

본 연구에서는  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-MBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(L)-TFMBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-MBE}$ ,  $\text{Py}^+\text{-CN(R)-TFMBE}$  총 4개의 분자에 CB[8]을 도입하여 J-응집 이합체 형태로 생성되는 복합체를 유도하였다. 수용액상에서 고립된 상태로 존재하는 J-응집형태 이합체는 최대흡수파장이 적색이동하고 형광이 급격히 증진되는 J-응집체의 특성을 얻을 수 있었다. 이는 J-응집 특징을 J-응집된 단 2개의 사이아노스틸벤 분자로 얻을 수 있음을 확인하였다. 또한 CB[8]에 의한 형광증진을 이용하여 AD라는 약물을 만나면 형광이 꺼지는 센서의 가능성을 보고할 수 있었다. 추가로 CB[7]에 의한 특성변화를 추가하여 하나의 분자를 3가지 다른 특성을 가지는 상태로 간단하게 변환할 수 있었다. 이 연구는 사이아노스틸벤 분자 2개로 J-응집 특성을 나타낼 수 있다는 결론을 얻어 광학적 의의가 있다. 또한 분자구조와 광학적성질의 관계를 알수 있는 핵심적인 연구가 될 것으로 생각한다. CB를 이용하여 간단하게 특성변화를 일으킬 수 있는 새로운 가능성을 제시하여 초분자 화학에 많이 활용될 것이라 기대한다.



## 5.5 참고문헌

1. B.-K. An, S.-K. Kwon, S.-D. Jung, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14410.
2. B.-K. An, J. Gierschner, S. Y. Park, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 544.
3. H.-J. Kim, D. R. Whang, J. Gierschner, S. Y. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, DOI: 10.1002/anie.201609699.
4. F. Wurthener, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Moller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376.
5. H. Liu, L. Shen, Z. Cao, X. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 16399.
6. Y. Zhang, T.-Y. Zhou, K.-D. Zhang, J.-L. Dai, Y.-Y. Zhu, X. Zhao, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 1530.
7. N. Barooah, J. Mohanty, A. C. Bhasikuttan, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13225.
8. S. J. Barrow, S. Kasera, M. J. Rowland, J. d. Barrio, O. A. Scherman, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12320.
9. M. E. Bush, N. D. Bouley, A. R. Urbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14511.
10. F. Biedermann, D. Hathazi, W. N. Nau, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4977.
11. H. Bai, H. Yuan, C. Nie, B. Wang, F. Lv, L. Liu, S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1320.

## **Abstract**

# **Supramolecular Complexation of Amphiphilic Cyanostilbene Derivatives with Cucurbiturils and Concurrent Fluorescence Modulation**

Eung-Chang Lee

Department of Materials Science and Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Self-assembly materials are attracting attention as their importance increases in various fields such as stimuli-response materials and delivery carriers. Among the supramolecular self-assembly system, supramolecular amphiphiles are good candidates to make multi-functional materials due to easily control the assembled structure. Noteworthy, the fluorescence switching and the supramolecular morphological transformation are important issues because of increasing interest in biological fluorescence

applications. However, common organic fluorescent materials are hard to identify the fluorescence activity as a result of concentration quenching. For overcoming these limitations, it needs to develop new materials.

The cyanostilbene is proper material for forming stable structures with overcoming the concentration quenching. However, it cannot maintain the properties in aqueous system because most of the cyanostilbene derivatives are hydrophobic materials. Although a few papers of aqueous system based on the cyanostilbene moiety have reported, it still has limitations such as structure forming and transformation.

The cucurbiturils (CB) have been introduced various researches because of strength of molecular recognition and strong association with cation. The CB could dissolve in water and has low toxicity, so it could use for a biological application. Particularly, many researches of combining the CB and the fluorescent molecules were reported recently due to good sensitivity of fluorescence. On these researches, I selected cyansostilbene for overcoming concentration quenching and making aggregated structure. I successfully synthesized amphiphilic form for solubility and structure formation in water. I investigated properties of synthesized materials and complexes with adding CB.

**In Chapter 2**, I developed a new amphiphilic cyanostilbene which could

form structure with fluorescent activity. The synthesized amphiphilic cyanostilbene shows aggregation-induced enhanced emission behavior, which is the same with hydrophobic cyanostilbene derivatives. I use the guest as amphiphilic cyanostilbene and choose the host as cucurbit[7]uril (CB[7]). Upon the CB[7] addition, 1:1 molar complexes are induced. Nanoparticles are disappeared and show blue-shifted emission with fluorescence quenching.

**In Chapter 3**, I studied the properties change when adding  $-CF_3$  group at amphiphilic cyanostilbene. The synthesized molecules were reversibly formed the structure and reversibly switched fluorescence with CB[7]. The guest molecules form the bright yellow luminescent nanoribbon. When adding CB[7] to the aqueous solution, 1:1 molar ratio CB[7] complexes are induced. In concomitant, fluorescent intensity were dramatically decreased to green emission and transformed to spherical structure. These fluorescent properties are not reported ever. So, I suggested applications such as fluorescence turn-on sensor and new dyes for monitoring enzyme activity.

**In Chapter 4**, two new amphiphilic cyanostilbene molecules were synthesized by changing the position of cyano group. I compared four amphiphilic cyanostilbene properties for comprehending role of functional groups. When the position of the cyano group is located far from the

pyridinium, the fluorescence intensity are enhanced in isolated state. And when  $-\text{CF}_3$  group is added to amphiphilic cyanostilbene, the fluorescence intensity is enhanced in powder. In addition, when CB[7] was added into the newly synthesized two materials, 1:1 complexes were induced and could control fluorescence properties.

**In Chapter 5**, I developed J-aggregated dimers using the cucurbit[8]urils (CB[8]) and the synthesized four amphiphilic cyanostilbene molecules. I could get J-aggregation optical properties, which are red-shifted absorption and increasing fluorescence intensity, from only two cyanostilbene molecules. Using these fluorescent properties, I suggested fluorescence turn-off sensor. To summarize these properties, I simply got three states from one molecule with cucurbiturils

**Keyword:** self-assembly materials, amphiphiles, cyanostilbene, cucurbiturils, fluorescence switching, structure transformation, fluorescence sensor.

**Student Number:** 2015-20855